

# Министерство образования и науки Российской Федерации

УДК  
ГРНТИ  
Инв. №

<b>УТВЕРЖДЕНО:</b>
Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»
От имени Руководителя организации  _____/Иванов А.О./ М.П.

## НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ

о выполнении 6 этапа Государственного контракта  
№ П1230 от 07 июня 2010 г. и Дополнению от 05 марта 2011 г. № 1, Дополнению от 29  
июня 2011 г. № 2

Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»
Программа (мероприятие): Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., в рамках реализации мероприятия № 1.3.1 Проведение научных исследований молодыми учеными - кандидатами наук.
Проект: Диффузионные процессы в новых геттерных материалах и на поверхностях при наличии областей с движущимися границами
Руководитель проекта:  _____/Пермикин Дмитрий Владимирович (подпись)

Екатеринбург  
2012 г.

## Реферат

Отчет 78 с., 4 ч., 16 рис., 0 табл., 22 источн., 0 прил.

# "ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА , ГЕТТЕР , ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА , ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОС , ПОДВИЖНЫЕ ГРАНИЦЫ , ПЛЕНОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ , ВАКУУМ , ПОВЕРХНОСТНАЯ РЕАКЦИОННАЯ ДИФФУЗИЯ "

В отчете представлены результаты исследований, выполненных по 6 этапу Государственного контракта № П1230 "Диффузионные процессы в новых геттерных материалах и на поверхностях при наличии областей с движущимися границами" (шифр "НК-647П") от 07 июня 2010 г. по направлению "Механика" в рамках мероприятия 1.3.1 "Проведение научных исследований молодыми учеными - кандидатами наук.", мероприятия 1.3 "Проведение научных исследований молодыми учеными - кандидатами наук и целевыми аспирантами в научно-образовательных центрах" , направления 1 "Стимулирование закрепления молодежи в сфере науки, образования и высоких технологий." федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы.

### Цель работы:

1. Выполнение теоретических исследований VI этапа, раскрывающих содержание работ по решению поставленных научно-исследовательских задач и обеспечивающих возможность воспроизведения результатов проведенных исследований.
2. Обобщения и оценки результатов исследований, выработка рекомендаций по использованию результатов.
3. Подготовка аналитического отчета о проведении теоретических исследований.
4. Подготовка публикации «Mathematical model surface reaction diffusion

during formation of molybdates and tungstates» по результатам исследований в рейтинговом международном журнале International Journal of Heat and Mass Transfer издательства Elsevier, рекомендованном ВАК.

Методы, использованные при выполнении отдельных видов работ:

методы теоретического моделирования тепломассообменных процессов и задач с движущимися границами, методы приближенной формулировки и анализа рассматриваемой проблемы, методы оценки релаксационных времен и дифференциальных рядов, методы конечно-разностного решения уравнений математической физики, метод выпрямления фронта для задач с подвижной границей, метод нелинейной прогонки, метод Ньютона.

Инструментарий, использованный при выполнении отдельных видов работ:

1. Математический пакет MathCad. Кроссплатформенный графический C++-инструментарий для разработки программного обеспечения Qt.
2. Электронные научные библиотеки. Поисковые ресурсы Интернета. Компьютеры, оснащенные выходом в Интернет (сеть УрФУ), с лицензионным программным обеспечением.
3. Компьютеры уровня не ниже Intel Pentium IV. Лицензионное программное обеспечение.
4. ГОСТ 7.32-2001 «Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления».
5. Теории тепломассопереноса, зернограницной диффузии, авторские методы решения подобных задач, развитые в предшествующие годы: а) Пермикин Д.В., Иванов А.О., Теоретические основы химической технологии. - 2009. - Т 43, №6. - С. 695-701.; б) Permikin D., Ivanov A., Chuntunov K., J. of Alloys and Compounds, - 2008. - Vol. 456, Is. 1-2. - P. 187-193.; в) Зверев В.Н. Вестник Башкирского университета. Том 13. № 3(1). Уфа: РИЦ БашГУ, 2008. – С. 830-834.

В соответствии с конкурсной документацией, Государственным контрактом № П1230 от 07 июня 2010 г., календарным планом проведения исследований проведены следующие виды работ по VI этапу (выполнена следующая последовательность действий):

1. Выполнены теоретические исследования 6 этапа, раскрывающие содержание работ по решению поставленных научно-исследовательских задач и обеспечивающие возможность воспроизведения результатов проведенных исследований.

2. Выполнено обобщение и оценка результатов исследований.

3. Сформулированы модели, методы, программы, позволяющие увеличить объем знаний для более глубокого понимания изучаемого предмета исследования и пути применения новых явлений, механизмов или закономерностей.

4. Подготовлен аналитический отчет о проведении теоретических исследований (объем 4 п.л.).

5. Подготовлена публикация по результатам исследований в рейтинговом международном журнале, рекомендованном ВАК. Подготовлено заключение экспертной комиссии по открытому опубликованию.

## Содержание

«Проведение 6 этапа исследований по проблеме:

Диффузионные процессы в новых геттерных материалах и на поверхностях  
при наличии областей с движущимися границами»

Введение.....	7
1. Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на предыдущих этапах.....	8
2. Аналитический отчет о проведении теоретических исследований.....	15
2.1 Радиальная поверхностная диффузия .....	15
2.2 Продольная поверхностная диффузия .....	21
2.3 Результаты расчетов и сравнение геометрии .....	24
3. Отчет по обобщению и оценке результатов исследований .....	27
3.1. Поверхностная реакционная диффузия .....	27
3.1.1. Четыре модели поверхностной диффузии.....	27
3.1.2. Методы численного решения .....	38
3.1.3. Программный комплекс .....	46
3.1.4. Рекомендации по возможности использования результатов. ....	54
3.2. Газопоглощающие материалы на основе лития .....	56
3.2.1. Исследование газопоглощающих материалов при наличии постоянного давления в вакуумной камере.....	57
3.2.2 Конкурентные преимущества литиевых газосорбентов.....	60
4. Публикации результатов НИР .....	63
Заключение .....	75
Список использованных источников .....	77

## Введение

Согласно разработанному плану выполнения работ по Государственному контракту на VI этапе необходимо провести обобщение результатов; дать оценку исследованию в целом; подчеркнуть модели, методы и программы, позволяющие увеличить объем знаний для более глубокого понимания изучаемого предмета; а также выработать рекомендаций по использованию результатов проведенной работы при разработке научно-образовательных курсов.

Ниже приводятся обобщения и выводы, аннотированная справка по результатам выполнения работ на I – V этапах. Дается описание программного комплекса, прошедшего регистрацию в государственном Реестре программ для ЭВМ. Производится перечисление исследованных моделей и полученных аналитических решений, дается качественное сравнение результатов. Приводятся использованные методы.

К отчету также прилагается корректура статьи «Mathematical model surface reaction diffusion during formation of molybdates and tungstates», опубликованной в зарубежном журнале «International Journal of Heat and Mass Transfer» издательства Elsevier, с обязательной ссылкой на проведение поисковой научно-исследовательской работы в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы. Статья прошла корректуру, выходные данные должны появиться с недели на неделю.

Научно-технический отчет подводит итог трехлетней работы в рамках проекта «Диффузионные процессы в новых геттерных материалах и на поверхностях при наличии областей с движущимися границами».

## **1. Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на предыдущих этапах**

Исследовательская работа проекта посвящена изучению двух различных физико-химических процессов (поглощение газов геттерами и получение поверхностных покрытий с помощью поверхностной диффузии). Однако оба рассматриваемых явления относятся к одному классу процессов окалинообразования поверхностей (а с математической точки зрения к классу задач с подвижными границами), поэтому в проекте рассматриваются общие вопросы и математические подходы к решению подобного рода задач. При описании и геттеров, и поверхностной диффузии схожи методы моделирования, математические приемы анализа и построения решений, поэтому целесообразно рассматривать два различных, строго говоря, явления в рамках одного проекта «Диффузионные процессы в новых геттерных материалах и на поверхностях при наличии областей с движущимися границами».

На I этапе выполнения работ по Государственному контракту был приведен подробный аналитический обзор сведений и подходов к исследованию поверхностной реакционной диффузии и геттерных материалов. На основании аналитического обзора были выбраны и обоснованы оптимальный вариант направления исследования и план проведения исследования. Затем в рамках выполнения работ на I, II, III, IV, V, VI этапах последовательно был реализован выбранный курс исследования. Проследим по этапам основные результаты.

**Первый этап** теоретических исследований посвящен аналитическому обзору состояния проблемы тонких покрытий и представляет собой

а) обзор по исследованию процессов окалинообразования: физико-химическая сущность процесса и математические подходы моделирования и решения задач окалинообразования;

б) теорию исследования поверхностной реакционной диффузии: физико-химические особенности процесса, историю изучения зернограницной диффузии, классическое исследование Фишера, ранние модели описывающие поверхностную реакционную диффузию;

б) описание хемосорбционных материалов (геттеров) на основе активных газопоглощающих материалов (например,  $Li$ ) способных длительное время поддерживать вакуум в камере.

Аналитический обзор отличает подробный анализ и разбор ранних моделей поверхностной диффузии и геттеров. Такой подход позволил подчеркнуть приемы и методы научного исследования и на этой базе строить новые углубленные исследования. В рамках I этапа осуществлена постановка модели поверхностной диффузии при условии обратимости химической реакции, а также модели поглощения газов геттером в камере с постоянным давлением.

В результате теоретических исследований **второго этапа** Государственного контракта были исследованы две математические модели: модель поверхностной реакционной диффузии при условии обратимости химической реакции и модель использования геттерного материала при постоянном давлении в вакуумной камере. Обе модели были успешно решены.

При анализе поверхностной реакционной диффузии выявлен режим «почти постоянной» скорости роста слоя  $l_s(\tau)$ . Он объясняется перераспределением диффузионных потоков, обратимостью химической реакции и дает оценку скорости роста слоя  $l_s(\tau)$ , глубины проникновения фронта. Такое понимание процесса позволит в дальнейшем дать более развернутые и конкретные рекомендации по нанесению тонких поверхностных покрытий.



При моделировании поверхностной реакционной диффузии, учитывая обратимости химической реакции, была введена  $\bar{u}_c$  – концентрация динамического равновесия, а длина поверхностного слоя  $l_s(\tau)$  нового вещества определялась из алгебраического соотношения  $u(\tau, l_s(\tau)) = u_c$ . Решение задачи удалось получить численно. В результате решения были найдены все основные характеристики процесса: концентрация диффундирующего вещества на поверхности подложки, длину поверхностного слоя  $l_s(\tau)$ , глубину проникновения фронта реакции. В этом смысле можно говорить о полном решении задачи и о достижении поставленных целей.

Анализ полученных решений показал, что при диффузионном распространении вещества по поверхности реализуются два режима: быстрая скорость роста слоя  $l_s(\tau)$  в первые моменты времени сменяется «почти постоянной» скоростью роста.

Модель геттерного материала при наличии постоянного давления в вакуумной камере позволяет описать процесс истощения лития, оценить относительную сорбционную емкость материала. Подробно рассмотрена постановка модели, ее решение (методами оценки релаксационных времен, разложением функции в ряд) и проведен анализ полученных решений. В результате решения были найдены все основные характеристики процесса: концентрация лития внутри материала, скорость сорбции, толщина пленки продукта реакции на поверхности материала. В этом смысле можно говорить о полном решении задачи и о достижении поставленных целей.

Анализ полученных решений показал, что важным для понимания процесса исчерпания лития (скорости сорбции) является наличие диффузионного или кинетического режима протекания процесса, которое определяется величиной параметра  $H$ . Систематично и подробно были рассмотрены оба режима и дано их сравнение. Оказалось, что на эффективность использования материала значительную роль оказывает

величина давления, при котором используется материал. Повышенное давление приводит к тому, что в материале образуется диффузный слой, который препятствует поглощению газов в камере и значительно понижает скорость сорбции (а значит и полезность материала). Наоборот, пониженное давление приводит к кинетическому режиму, при котором скорость сорбции и относительная сорбционная емкость выше, а материал используется продуктивнее.

В результате теоретических исследований **третьего этапа** Государственного контракта были сформулированы две математические модели поверхностной реакционной диффузии: модель с испарением и модель с одновременным учетом испарения диффузанта и обратимость химической реакции. Первая модель была подробно рассмотрена в ходе выполнения 3-го этапа работ, вторая модель будет рассмотрена на 4-м этапе.

Модель с испарением учитывает перераспределение диффузионных потоков и возгонку диффузанта, она представляет собой систему параболических уравнений осложненных подвижной неизвестной границей. Разработан алгоритм нахождения конечно-разностного решения, основанный на методе выпрямления фронта. Благодаря оценке характерных времен происходящих процессов, удалось построить аналитическое приближение. Численное и аналитическое решения хорошо согласуются друг с другом в широком диапазоне значений параметров модели, в том числе предельных случаях. Анализ позволил установить временной закон роста поверхностного слоя, который имеет порядок  $\ln(t)$ .

На основании модели геттерного материала при постоянном давлении (разработанной на II этапе) произведено качественное сравнение работоспособности геттерного материала в стандартных условиях.

На **четвертом этапе** теоретических исследований Государственного контракта была решена обобщенная модель поверхностной реакционной диффузии, учитывающая одновременное влияние испарения диффузанта с

открытой поверхности подложки и обратимость химической реакции. Модель решена аналитически и численно.

Аналитическое решение опирается на метод дифференциальных рядов (решение внутренней подзадачи), на метод интегрального преобразования Лапласа (построение первого и второго приближений). Решение является приближенным и производилось в три этапа: поиск первого приближения  $u_1(\tau, \xi)$  (при  $F = 0$ ), поиск первого приближения  $S_1(\tau, \xi)$ , поиск второго приближения  $u_2(\tau, \xi)$ .

Численное решение опирается на опробованные методы, разработанные на предыдущих этапах выполнения Госконтракта. Дается сравнение численного и аналитического решений, делается выбор в пользу численного алгоритма, как основного инструмента теоретического исследования.

В работе дается сравнение трех математических моделей поверхностной реакционной диффузии, которые изучались ранее. Делается вывод о том, что обобщенная модель наиболее полно и точно описывает рассматриваемое явление. И обратимость реакции, и испарение влияют на остановку (резкое замедление) поверхностного фронта реакции.

В рамках теоретических исследований **пятого этапа** Государственного контракта был подробно изучен численный метод решения модели поверхностной реакционной диффузии. В качестве тестовой модели рассматривалась задача без учета обратимости реакции и испарения вещества. Для более точного исследования задача была решена аналитически.

Полученное аналитическое решение позволило не только сравнивать поведение фронта реакции, концентрации веществ и динамику длины поверхностного слоя, но и обосновало сведение поставленной задачи к «упрощенному» виду.

При решении поставленной задачи подробным образом проиллюстрирован численный метод. После рассматривается погрешность

решения в зависимости от величины разбиения пространственно-временной сетки. Оказалось, что при фиксированных значениях шагов по пространственным координатам  $(h_1, h_2)$  и уменьшении шага по времени  $\lambda$ , погрешность уменьшается. Но при уменьшении  $h_1$  (или  $h_2$ ) и при фиксированных значениях  $\lambda$ ,  $h_2$  (или  $h_1$ ) погрешность увеличивается. Такое поведение погрешности, позволяет говорить о существовании зон устойчивости и неустойчивости при разных соотношениях шагов сетки  $\lambda$ ,  $h_1$ ,  $h_2$ , вследствие этого построенный метод можно отнести к условно устойчивым.

При анализе модели в «упрощенном» виде удалось доказать сходимость итерационных процедур, что является несомненным успехом.

Проделанная работа дает основания считать, что численное и аналитическое решения хорошо согласуются друг с другом в широком диапазоне значений параметров модели. С одной стороны это подтверждает справедливость оценок, сделанных при построении аналитического решения, с другой стороны – графики искомых величин  $u$ ,  $S$ ,  $w$ ,  $l_s$  косвенно подтверждают сходимость численных методов.

Результаты проведенных исследований опубликованы в двух статьях высокорейтинговых журналов из списка ВАК (журнал «Вычислительная механика сплошных сред», г. Пермь, статья «Поверхностная реакционная диффузия возгоняющихся веществ» и журнал International Journal of Heat and Mass Transfer издательства Elsevier, статья «Mathematical model surface reaction diffusion during formation of molybdates and tungstates»).

Полученные результаты представлены тезисах (3 публикации) международных научно-технических конференциях «ПРИКЛАДНЫЕ ЗАДАЧИ МАТЕМАТИКИ И МЕХАНИКИ» в 2010, 2011 гг., г. Севастополь, Украина.

В ходе выполнения исследовательской работы была создана программа для расчета основных характеристик процесса поверхностной реакционной диффузии. Программа зарегистрирована в Реестре программ для ЭВМ «19»

апреля 2012 г., Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2012613680.

Существенная часть исследования вошла в кандидатскую диссертацию В.С. Зверева «Математическое моделирование поверхностной реакционной диффузии с фронтальной химической реакцией». Диссертация уже представлена по месту выполнения (Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина) и готовятся документы для передачи диссертации в Совет для защиты.

Материалы исследования были использованы для подготовки дипломных работ и ведения научно-образовательных курсов «Аналитические методы механики сплошных сред», «Тепломассоперенос».

## 2. Аналитический отчет о проведении теоретических исследований

На предыдущих этапах выполнения проекта было показано, что модель, учитывающая лишь перераспределение потоков диффузанта, не предполагает стабилизации роста слоя продукта реакции на поверхности подложки, хотя и предсказывает довольно медленный рост порядка  $\sqrt[4]{t}$ . Однако в рассмотренной модели использовалась декартова геометрия, то есть не принималась во внимание цилиндрическая форма образцов, участвующих в экспериментальном исследовании. Возникает вопрос: «Действительно ли цилиндрическая форма не вносит существенного влияния на динамику длины поверхностного слоя»?

### 2.1 Радиальная поверхностная диффузия

Полный диффузионный поток оказывается разделенным на два: поток диффузанта вдоль поверхности подложки и поток от поверхностного слоя вглубь подложки (рисунок. 1).

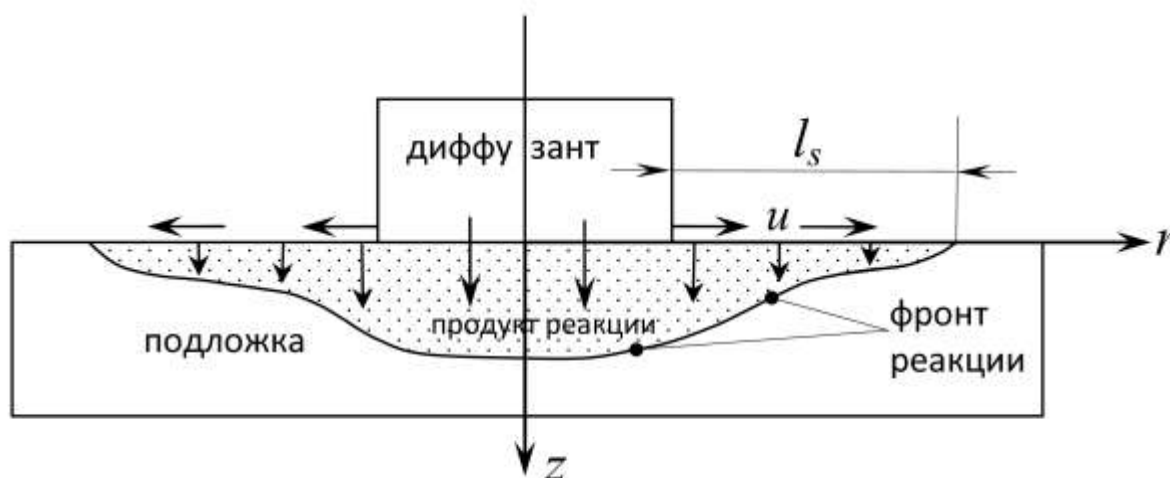


Рисунок – 1. Схема распределения диффузионных потоков

в случае радиальной геометрии.

Уравнение и граничные условия примут вид:

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \bar{u}}{\partial r} \right) + \frac{D_2}{\delta} \frac{\partial \bar{w}}{\partial z} \Big|_{z=0}, \quad r > r_d, \quad t > 0. \quad (1)$$

$$\bar{u}(t, r_d) = u_0, \quad \bar{u}(0, z) = 0. \quad (2)$$

$$\frac{\partial \bar{w}(t, r, z)}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 \bar{w}(t, r, z)}{\partial z^2}, \quad t > 0, r > r_d, 0 < z < \Sigma(t, r), \quad (57)$$

$$\bar{w}(0, r, z) = 0, \quad \bar{w}(t, r, 0) = \bar{u}(t, r)$$

$$D_2 \frac{\partial \bar{w}}{\partial z} \Big|_{z=\Sigma} = -h \bar{w} \Big|_{z=\Sigma}$$

$$\frac{\partial \Sigma(t, r)}{\partial t} = \frac{h \bar{w}(t, r, z)}{\varphi} \Big|_{z=\Sigma(t, r)}, \quad (3)$$

$$\Sigma(0, r) = 0.$$

Система уравнений (1)-(3) описывает поверхностную диффузию с происходящей на фронте реакцией в случае радиальной геометрии расположения реагентов. Прежде чем приступить к исследованию модели введем безразмерные переменные и функции

$$\tau = \frac{t}{t_0}, \rho = \frac{r}{\sqrt{D_1 t_0}}, \eta = \frac{h}{D_2} z, u(\tau, \rho) = \frac{\bar{u}}{u_0}, w(\tau, \eta) = \frac{\bar{w}(t, z)}{u_0}, S(\tau, \rho) = \frac{h}{D_2} \Sigma,$$

где  $t_0 = \frac{D_2 \varphi}{h^2 u_0}$ . В этих обозначениях задача (1)-(3) выглядит следующим

образом

$$u_\tau = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho \frac{\partial u}{\partial \rho} \right) + P w_\eta, \tau > 0, \rho > \rho_d, \eta > 0, \quad (4)$$

$$u(0, \rho) = 0, \quad u(\tau, \rho_d) = 1.$$

$$\bar{w}_\tau = D \bar{w}_{\eta\eta}, \quad \tau > 0, \quad 0 < \eta < S(\tau, \rho), \quad (5)$$

$$\bar{w}(0, \eta) = 0,$$

$$\bar{w}(\tau, 0) = \bar{u}(\tau, \rho), \quad (\bar{w} + \bar{w}'_\eta) \Big|_{\eta=S} = 0.$$

$$\dot{S}_\tau(\tau, \xi) = \bar{w}(\tau, \rho, \eta) \Big|_{\eta=S}, \quad (6)$$

$$S(0, \rho) = 0.$$

где  $P = \frac{D_2 \Phi}{h \delta u_0}$ ,  $F = \frac{h^2 t_0}{D_2} = \frac{\Phi}{u_0}$ ,  $\rho_d = \frac{r_d}{\sqrt{D_1 t_0}}$  - безразмерные параметры модели.

Затем, что, как и ранее,  $P$  указывает на интенсивность оттока диффузанта с поверхности, а  $F$  - характеризует процесс диффузии внутри подложки.

Применяя метод дифференциальных рядов [5] к задаче (5)-(6) и ограничиваясь первым слагаемым (что эквивалентно предположению  $w_i \approx 0$ , которое следует из оценки релаксационных времен), получим выражение для  $w(\tau, \rho, \eta)$ :

$$w(\tau, \rho, \eta) = u(\tau, \rho) \left[ 1 - \frac{\eta}{1 + S(\tau, \rho)} \right]. \quad (7)$$

Подставляя (7) в (4) и в уравнение движения границы получим

$$\begin{cases} u_\tau = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho \frac{\partial u}{\partial \rho} \right) - P \frac{u}{1 + S}, u(0, \rho) = 0, u(\tau, 0) = 1, \\ \dot{S} = \frac{u}{1 + S}, S(0, \rho) = 0. \end{cases} \quad (8)$$

Исходя из постановки задачи, будем считать, что условия, нужные для перестановки операции дифференцирования и интегрирования, выполнены. Перепишем первое уравнение системы (8), проинтегрировав по  $\tau$ , учтя начальные условия и подставив  $u = \dot{S}(1 + S)$ , получим

$$\dot{S}(1 + S) = \Delta \left[ \int_0^\tau \dot{S}(1 + S) d\tau \right] - PS,$$

где  $\Delta[\cdot] = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho \frac{\partial [\cdot]}{\partial \rho} \right)$  - оператор Лапласа.

Ввиду медленного движения границы реакции  $\dot{S}_\tau \ll 1$ , значит окончательно



$$\begin{cases} \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \left( S + \frac{S^2}{2} \right) \right) = PS, \\ S(\rho \rightarrow \infty, \tau) = 0, \quad S(\rho = \rho_d, \tau) = S_0(\tau) = -1 + \sqrt{1 + 2\tau}. \end{cases} \quad (9)$$

$S_0(\tau)$  является решением дифференциального уравнения  $u(\tau, \rho_d) = \dot{S}(\tau, \rho_d) (1 + S(\tau, \rho_d))$  при условиях  $u(\tau, \rho_d) = 1$  и  $S(0, \rho) = 0$ .

Таким образом, исходная система (4)-(6) свелась к нелинейной краевой задаче на луче. Для того чтобы исследовать эту задачу, применим преобразование годографа, то есть будем считать, что  $\rho = f(S)$  и по правилу дифференцирования обратной функции можно получить следующее уравнение

$$\begin{cases} (1+S)f_s^2 - (1+S)f f_{ss} + f f_s' = PS f f_s^3, \\ f(S = S_0(\tau)) = \rho_d, \quad f(S \rightarrow 0) \rightarrow \infty. \end{cases} \quad (10)$$

Переменный параметр меняется на интервале  $[0, S_0]$ , потому как функция  $S$  принимает свое максимальное значение в начале координат, в данном случае при  $\rho = \rho_d$ . В случае продольной геометрии это будет явно следовать из решения. Заметим, что можно переписать в форме

$$(1+s)f_s^2 = f((1+s)f_{ss} - f_s' + P s f_s^3)$$

Решение уравнения в скобках можно найти, поэтому «введём фиктивный параметр малости  $\mu$ »:

$$(1+s)f_s^2 \cdot \mu = f(-f_s + (1+s)f_{ss} + P s f_s^3)$$

который впоследствии приравняем к единице, а значит, неизвестную функцию будем искать в виде ряда по степеням параметра  $\mu$

$$f(S) = \sqrt{\frac{1}{P}} \sum_{n=0}^{\infty} f_n(S) \mu^n.$$

Такой выбор множителя перед рядом обеспечивает исчезновение параметра  $P$  в уравнении (10). Многократно применяя правило перемножения рядов [5], получим:

$$f'(S) = \sum_{n=0}^{\infty} f'_n(S) \mu^n = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \mu^n, \quad f''(S) = \sum_{n=0}^{\infty} f''_n(S) \mu^n,$$

$$f_s^2(S) = \left( \sum_{i=0}^{\infty} a_i \mu^i \right) \left( \sum_{j=0}^{\infty} a_j \mu^j \right) = \sum_{n=0}^{\infty} \left( \sum_{i=0}^n f'_i f'_{n-i} \right) \mu^n,$$

$$f_s^3(S) = \sum_{n=0}^{\infty} \left( \sum_{i=0}^n f'_i \sum_{j=0}^{n-i} f'_j f'_{n-i-j} \right) \mu^n,$$

а само уравнение запишется следующим образом

$$(1+S) \sum_{n=0}^{\infty} \left( \sum_{i=0}^n f'_i f'_{n-i} \right) \mu^{n+1} = - \sum_{n=0}^{\infty} \left( \sum_{i=0}^n f_i f'_{n-i} \right) \mu^n +$$

$$+ (1+S) \sum_{n=0}^{\infty} \left( \sum_{i=0}^n f_i f''_{n-i} \right) \mu^n +$$

$$+ S \sum_{n=0}^{\infty} \left( \sum_{i=0}^n f_i \sum_{k+l+m=n-i} f'_k f'_l f'_m \right) \mu^n.$$

Краевые условия распределим следующим образом  $f_0(S=S_0(\tau)) = \rho_d \sqrt{P}$ ,  $f_0(S \rightarrow 0) \rightarrow \infty$ , а для всех  $i > 0$   $f_i(S_0) = 0$ ,  $f_i(0) = 0$ .

"Нулевое" приближение:  $f_0(-f'_0 + (1+S)f''_0 + S(f'_0)^3) = 0$ . Так как ищем ненулевое решение, то  $-f'_0 + (1+S)f''_0 + S(f'_0)^3 = 0$ , и тогда

$$f_0(S) = \sqrt{3} \left[ \sqrt{2S_0 + 3} + \frac{\sqrt{3}}{3} \ln \left( \frac{\sqrt{2S_0 + 3} - \sqrt{3}}{\sqrt{2S_0 + 3} + \sqrt{3}} \right) - \right. \quad (11)$$

$$\left. - \sqrt{2S + 3} - \frac{\sqrt{3}}{3} \ln \left( \frac{\sqrt{2S + 3} - \sqrt{3}}{\sqrt{2S + 3} + \sqrt{3}} \right) \right] + \rho_d \sqrt{P}.$$

Из-за наличия множителя  $\mu^{n+1}$  в левой части, чтобы получить выражение для  $\mu^n$  нужно в сумме взять верхний предел  $n-1$  и также изменить индексы слагаемых, тогда получим уравнение для  $f_n$ :

$$\begin{aligned}
(1+S) \sum_{i=0}^{n-1} f'_i f'_{n-1-i} &= -(f_0 f'_n + f_n f'_0) - \sum_{i=1}^{n-1} f_i f'_{n-i} + \\
&+ (1+S) \left( f_0 f''_n + f_n f''_0 + \sum_{i=1}^{n-1} f_i f''_{n-i} \right) + \\
+S \left[ f_n (f'_0)^3 + 3f_0 (f'_0)^2 f'_n + f_0 f'_0 \sum_{l=1}^{n-1} f'_l f'_{n-l} + f_0 \sum_{k=1}^{n-1} f'_k \sum_{l=0}^{n-k} f'_l f'_{n-k-l} + \right. \\
&\left. \sum_{i=1}^{n-1} f_i \sum_{k=0}^{n-i} f'_k \sum_{l=0}^{n-i-k} f'_l f'_{n-i-k-l} \right].
\end{aligned}$$

После приведения подобных слагаемых и ввиду определения "нулевого" приближения (11) получим неполное линейное уравнение второго порядка.

$$\begin{aligned}
f_0(1+S)f''_n - (f_0 - 3Sf_0(f'_0)^2)f'_n + (-f'_0 + (1+S)f''_0 + S(f'_0)^3)f_n &= q_n(S) \Rightarrow \\
f_0[(1+S)f''_n - (1 - 3S(f'_0)^2)f'_n] &= q_n(S),
\end{aligned} \tag{12}$$

$$\begin{aligned}
\text{где } q_n(s) &= (1+S) \sum_{i=0}^{n-1} f'_i f'_{n-1-i} + \sum_{i=1}^{n-1} f_i f'_{n-i} - (1+S) \sum_{i=1}^{n-1} f_i f''_{n-i} - \\
&- S \left[ f_0 f'_0 \sum_{l=1}^{n-1} f'_l f'_{n-l} + f_0 \sum_{k=1}^{n-1} f'_k \sum_{l=0}^{n-k} f'_l f'_{n-k-l} + \sum_{i=1}^{n-1} f_i \sum_{k=0}^{n-i} f'_k \sum_{l=0}^{n-i-k} f'_l f'_{n-i-k-l} \right].
\end{aligned}$$

Общее решения неоднородного уравнения (12) можно записать в виде:

$$F_n(s) = \int_0^s \frac{v^3(2v+3)^{\frac{3}{2}}}{f_0(v)(1+v)^2} q_n(v) dv,$$

$$f_n(S) = \int_{s_0(\tau)}^S \frac{F_n(v)(1+v)}{v^3(2v+3)^{\frac{3}{2}}} dv.$$

## 2.2 Продольная поверхностная диффузия

Для описания процесса поверхностной реакционной диффузии данным случае необходимо учесть цилиндрическую форму подложки и её радиус  $r_s$ . Будем пренебрегать потоком, параллельным оси  $Oz$ , как и ранее, в модели (1)-(3) пренебрегли потоком вдоль оси  $Or$ . Также в отличие от (1) перед слагаемым, отвечающим за отток диффузнта внутрь, необходимо ставить знак минус. В результате для этого случая получим систему уравнений

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial z^2} - \frac{D_2}{\delta} \frac{\partial \bar{w}}{\partial r} \Big|_{r=r_s}, t > 0, 0 < r < r_s, z > 0, \quad (13)$$

$$\bar{u}(t, 0) = u_0, \bar{u}(0, z) = 0.$$

$$\frac{\partial \bar{w}}{\partial t} = D_2 \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \bar{w}}{\partial r} \right), t > 0, \Sigma(t, z) < r < r_s, z > 0, \quad (14)$$

$$\bar{w}(0, r, z) = 0,$$

$$\bar{w}(t, r_s, z) = \bar{u}(t, z), D_2 \frac{\partial \bar{w}}{\partial r} \Big|_{r=\Sigma} = h \bar{w} \Big|_{r=\Sigma}.$$

$$\frac{\partial \Sigma}{\partial t} = - \frac{h \bar{w}}{\varphi} \Big|_{r=\Sigma(t, z)}, 0 < \Sigma < r_s, \quad (15)$$

$$\Sigma(0, z) = r_s.$$

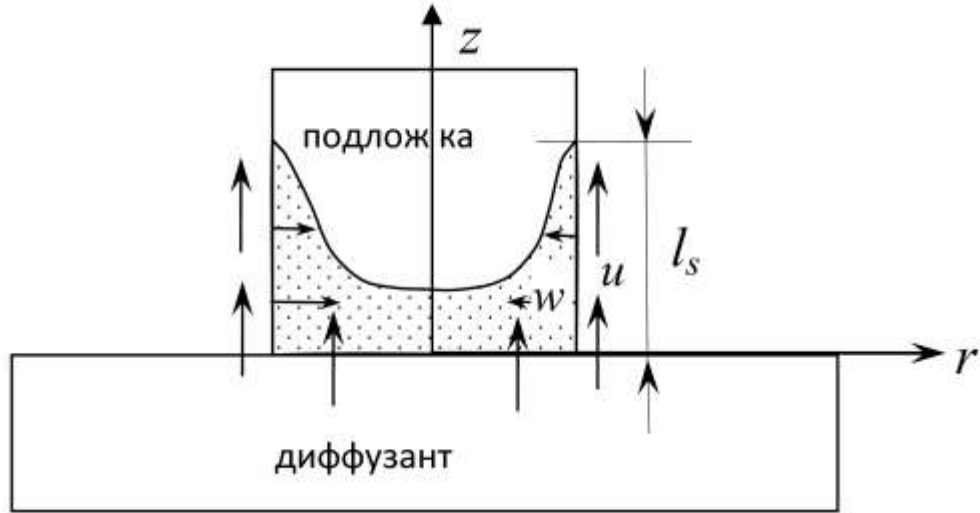


Рисунок – 2. Распределение диффузионных потоков  
в случае продольной геометрии.

Искомая величина длины поверхностного слоя  $l_s(t)$  определяется из условия  $\Sigma(t, l_s(t))=0$  для радиальной геометрии, и из  $\Sigma(t, l_s(t))=r_s$  для продольной геометрии. Для этой модели введем схожие с предыдущими обозначениями по смыслу безразмерные переменные и функции:

$$\tau = \frac{t}{t_0}, \quad \rho = \frac{h}{D_2} r, \quad \eta = \frac{z}{\sqrt{D_1 t_0}}, \quad u(\tau, \eta) = \frac{\bar{u}}{u_0}, \quad w(\tau, \eta) = \frac{\bar{w}}{u_0}, \quad S(\tau, z) = \frac{h}{D_2} \Sigma(t, z), \text{ где } t_0$$

совпадает с ранее определенной величиной. Ввиду  $w_\tau \approx 0$  и введенных обозначений решение внутренней задачи (14) будет иметь вид

$$w = u \left[ \frac{S}{1 - S \ln(S/\rho_s)} \ln \left( \frac{\rho}{\rho_s} \right) + 1 \right].$$

где  $\rho_s = r_s h / D_2$ , а  $r_s$  - радиус подложки (рисунок 2). А вместо (8) получим

$$\begin{cases} u_\tau = u_{\eta\eta} - \frac{P}{\rho_s} \frac{uS}{1 - S \ln(S/\rho_s)}, \\ \dot{S} = -\frac{u}{1 - S \ln(S/\rho_s)}, \quad S(0, \eta) = \rho_s. \end{cases} \quad (16)$$

Аналогично предыдущему случаю радиальной геометрии определим  $S(\eta=0, \tau) = S_0(\tau)$  как решение второго дифференциального уравнения системы (74)  $(1 - S \ln(S/\rho_s))\dot{S} = -u$  в точке  $\eta=0$  при граничных условиях  $u(\tau, 0)=1$  и  $S(0, \eta)=\rho_s$ . Следуя этому определению, получим, что  $S_0$  является решением трансцендентного уравнения

$$\frac{S_0^2}{2} \left( \ln \frac{S_0}{\rho_s} - \frac{1}{2} \right) - S_0 = \tau - \rho_s \left( \frac{\rho_s}{4} + 1 \right).$$

Поскольку граница реакции перемещается медленно ( $\dot{S}_\tau \ll 1$ ), то уравнение для поиска  $S$  также можно получить интегрированием по  $\tau$  первого уравнения системы (16):

$$\begin{cases} \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} \left( \frac{S^2}{2} \left( \ln \frac{S}{\rho_s} - \frac{1}{2} \right) - S \right) = -\frac{P}{2\rho_s} (S^2 - \rho_s^2), \\ S(\tau, 0) = S_0, S(\tau, \eta \rightarrow \infty) = \rho_s. \end{cases} \quad (17)$$

Соотношение (17) является аналогом задачи (9).

Благодаря замене  $g = \frac{\partial}{\partial \eta} \left( \frac{S^2}{2} \left( \ln \frac{S}{\rho_s} - \frac{1}{2} \right) - S \right) = S_\eta \left( S \ln \frac{S}{\rho_s} - 1 \right)$  это уравнение можно свести к системе автономных уравнений, которую запишем в симметрической форме

$$\frac{\partial g}{\partial S} = \frac{P}{2\rho_s} \frac{(\rho_s^2 - S^2)(S \ln(S/\rho_s) - 1)}{g}.$$

Получилось уравнение с разделяющимися переменными, его решением будет следующее выражение

$$-\frac{S^4}{4} \left( \ln \frac{S}{\rho_s} - \frac{1}{4} \right) + \rho_s^2 \frac{S^2}{2} \left( \ln \frac{S}{\rho_s} - \frac{1}{2} \right) + \frac{S^3}{3} - \rho_s^2 S = \frac{2\rho_s}{P} \frac{g^2}{2} + C. \quad (18)$$

В данной геометрии  $S \rightarrow \rho_s$ ,  $S'_\eta \rightarrow 0$  при  $\eta \rightarrow \infty$ , тогда  $g \rightarrow 0$ , а значит  $C = \rho_s^3(3/16\rho_s + 2/3)$  и из (76) уже можно найти

$$S'_\eta = \sqrt{\frac{P}{\rho_s}} \frac{\sqrt{-\frac{S^4}{4} \left( \ln \frac{S}{\rho_s} - \frac{1}{4} \right) + \rho_s^2 \frac{S^2}{2} \left( \ln \frac{S}{\rho_s} - \frac{1}{2} \right) + \frac{S^3}{3} - \rho_s^2 S + \rho_s^3 \left( \frac{3}{16} \rho_s + \frac{2}{3} \right)}}{S \ln \frac{S}{\rho_s} - 1}.$$

Выражение под корнем неотрицательно, поэтому это выражение корректно. Учитывая, что функция  $S$  в данной геометрии должна возрастать и на интервале  $0 < S < \rho_s$   $S \ln(S/\rho_s) - 1 < 0$ , необходимо выбрать знак минус. Теперь можно записать формальное решение задачи (13)-(15) в безразмерных переменных:

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{P}{\rho_s}} \eta = \int_S^{S_0(\tau)} dv \sqrt{48(v \ln(v/\rho_s) - 1) \times} \\ \times \left( -3v^4(4 \ln(v/\rho_s) - 1) + 12\rho_s^2 v^2(2 \ln(v/\rho_s) - 1) + 16v^3 - 48\rho_s^2 v + 48C \right)^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (19)$$

### 2.3 Результаты расчетов и сравнение геометрии

Для дальнейшего анализа решения найдем уравнение движения границы реакции. Это можно сделать из соотношения  $S(\tau, l_s(\tau)) = 0$  в случае радиальной геометрии, и  $S(\tau, l_s(\tau)) = \rho_s$  в случае продольной геометрии. Но так как решения задач получились лишь асимптотически стремящимся к нужным величинам, то найдем  $l_s(\tau)$  из соотношении  $S(\tau, l_s(\tau)) = \varepsilon$  и  $S(\tau, l_s(\tau)) = \rho_s - \varepsilon$ , где  $\varepsilon \ll 1$ , поэтому, исходя также из (10), получим для радиальной геометрии

$$l_s(\tau) = f(\varepsilon) = \sqrt{\frac{1}{P}} \sum_{n=0}^{\infty} f_n(\varepsilon) \approx \sqrt{\frac{1}{P}} \sum_{n=0}^N f_n(\varepsilon), \quad (20)$$

а из (19) для продольной геометрии расположения реагентов:

$$l_s(\tau) = 4\sqrt{\frac{3\rho_s}{P}} \int_{\rho_s^{-\varepsilon}}^{S_0(\tau)} dv (v \ln(v/\rho_s) - 1) \times \quad (21)$$

$$\times \left[ -3v^4(4 \ln(v/\rho_s) - 1) + 12\rho_s^2 v^2(2 \ln(v/\rho_s) - 1) + \right. \\ \left. + 16v^3 - 48\rho_s^2 v + 9\rho_s^4 + 32\rho_s^3 \right]^{\frac{1}{2}}.$$

Последнее выражение наиболее простое для анализа возможности стационарного состояния. Для этого надо лишь вычислить производную  $l'_s(\tau) = I(S_0)S'_0(\tau)$ , где  $I(v)$  - подынтегральное выражение, которое на интервале  $0 < S < \rho_s$  отрицательна в силу наличия множителя  $v \ln(v/\rho_s) - 1$ . Из определения величины  $S_0(\tau)$  следует, что  $S'_0(\tau) < 0$ , а значит, на рассматриваемом интервале длина поверхностного слоя монотонно растёт.

Ввиду аналогичности моделей схожего результата стоит ожидать и от модели с радиальной геометрией. Действительно, в ходе построения выражения (20) было обнаружено, что наибольший вклад в решение вносит первое слагаемое  $f_0(\varepsilon)$ , из явной формулы (11) которого, а также из определения величины  $S_0(\tau) = -1 + \sqrt{1 + 2\tau}$ , следует, что  $f_0(\varepsilon, \tau) = O(\tau^{1/4})$  для достаточно больших  $\tau$ . Значит, модели, учитывающие цилиндрическую форму образцов, не предполагают достижения стационарного состояния.

Интерес также представляет и сравнение длины поверхностного слоя для разных геометрий (рисунок 3). Функции, заданные неявным образом, а также величины, связанные с ними, исследовались с помощью математического пакета MathCAD.



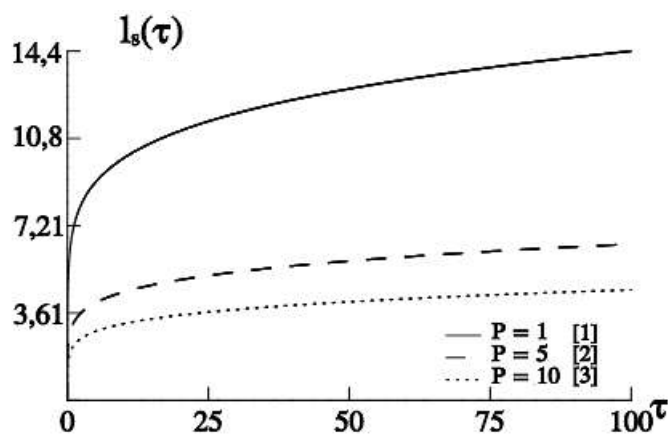


Рисунок – 3. Сравнение длин поверхностного слоя для разных геометрий.

Кривая 1 – длина поверхностного слоя для продольной; остальные кривые – для радиальной поверхностной диффузии.

Экспериментально наблюдалась следующая зависимость  $l_s$  от геометрии потока диффузанта: в продольной геометрии предельная поверхностная длина была больше, чем в радиальной. Как видно из графиков функции подобное поведение и наблюдается при определенных значениях параметров, и предсказывает возможность другого поведения. Все это говорит о том, что полученные решения достаточно точно передают особенности построенных моделей, в том числе, такие как монотонное убывание и выпуклость профилей концентрации и фронта химической реакции. Из проведенного анализа вытекает самый главный вывод о том, что желаемой остановки движения поверхностного слоя достичь не удалось.

Таким образом, можно сделать вывод о малом влиянии фактора геометрии расположения реагентов на характер продвижения поверхностного слоя. Однако абсолютная величина поверхностного слоя, конечно, отличается.

### 3. Отчет по обобщению и оценке результатов исследований.

#### 3.1. Моделирование поверхностной реакционной диффузии

Процесс быстрой поверхностной диффузии, сопровождающейся химическим взаимодействием, получил название поверхностной реакционной диффузии (ПРД). В работах [1]-[4] экспериментально изучена зависимость характеристик процесса от температуры, пористости, магнитных полей, а также геометрии расположения твердых реагентов. При этом в результате всех экспериментов наблюдалась квазистабильность длины слоя вступившего в реакцию вещества на поверхности подложки, что является весьма нетипичным поведением для диффузионных процессов.

##### 3.1.1. Четыре модели поверхностной диффузии

Перечислим основные принятые допущения:

1. Коэффициент диффузии по поверхности подложки  $D_1$  намного больше чем коэффициент диффузии в ее объеме  $D_2$ . Это позволяет полный диффузионный поток разделить на два взаимосвязанных потока: 1 – поток диффузанта вдоль поверхности подложки, 2 – поток от поверхностного слоя вглубь подложки.

2. На поверхности диффузانت распространяется в тонком поверхностном слое толщины  $\delta$ . Концентрацию диффузанта описывает функция  $\bar{u}(t, x)$ . Внутри подложки концентрация диффузанта описывается функцией  $\bar{w}(t, x, y)$ . Реакция происходит внутри подложки.

3. Константа скорости химической реакции такова, что позволяет сосредоточить реакционное взаимодействие на некотором фронте реакции (подвижной границе). Между оксидами происходит химическая реакция первого рода

4. Реакция братима и существует концентрация динамического равновесия диффузанта  $\bar{u}_c$ . Смысл этой концентрации заключается в том, что химическое взаимодействие происходит, когда концентрация диффузанта больше этого порогового значения  $\bar{w}(t, x, y) > \bar{u}_c$ . Если концентрация диффузанта меньше  $\bar{u}_c$ , то реакция протекает в противоположном направлении.

5. Испарение происходит с открытой поверхности подложки. Поскольку диффузانت распространяется в тонком поверхностном слое толщины  $\delta$ , то и испарение происходит из этого тонкого слоя.

6. Для анализа не будем принимать во внимание, что подложка и источник диффузанта имеют цилиндрическую форму. Будем рассматривать прямоугольные координаты, рисунок 4.

7. Постановка задачи является изотермической, не учитывается изменение температурного поля вследствие испарения и протекающей реакции. Такое упрощение основано на том, что экспериментальные исследования проводились десятки часов в печах-термостатах при постоянной температуре, а так же на том, что выравнивание температурного поля происходит значительно быстрее диффузионного и на «диффузионных масштабах времени» можно считать поле температур однородным.

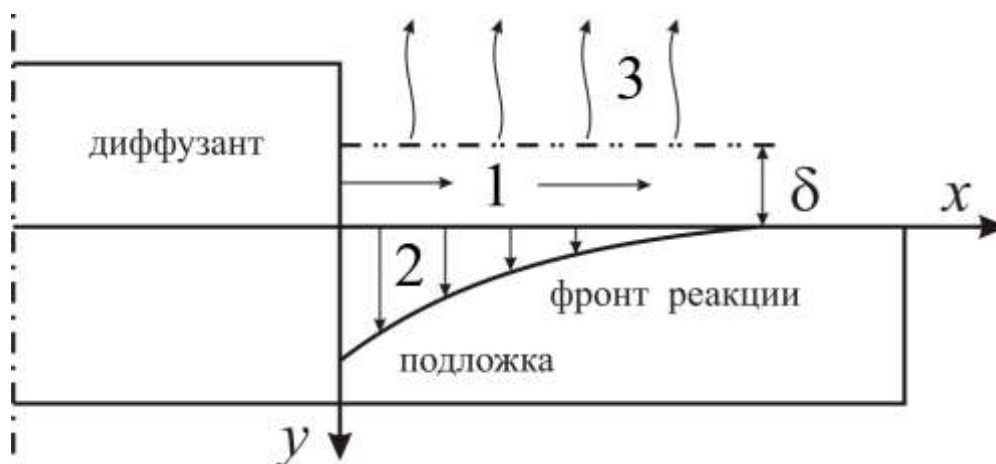


Рисунок 4 – Схема разделения диффузионных потоков.

**Простая модель** поверхностной реакционной диффузии без учета испарения вещества и обратимости реакции:

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial x^2} + \frac{D_2}{\delta} \frac{\partial \bar{w}}{\partial y} \Big|_{y=0} \quad x > 0, \quad t > 0. \quad (22)$$

$$\bar{u}(0, x) = 0, \quad \bar{u}(t, 0) = u_0, \quad (23)$$

$$\frac{\partial \bar{w}(t, x, y)}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 \bar{w}(t, x, y)}{\partial y^2}, \quad t > 0, \quad 0 < y < \Sigma. \quad (24)$$

$$\bar{w}(0, x, y) = 0, \quad \bar{w}(t, x, 0) = \bar{u}(t, x). \quad (25)$$

$$-D_2 \frac{\partial \bar{w}}{\partial y} \Big|_{y=\Sigma} = h \bar{w} \Big|_{y=\Sigma}, \quad (26)$$

$$\frac{\partial \Sigma}{\partial t} = \frac{h \bar{w}}{\varphi} \Big|_{y=\Sigma}, \quad \Sigma(0, x) = 0, \quad (27)$$

Искомая величина длины поверхностного слоя  $l_s(t)$  определяется из условия

$$\Sigma(t, l_s(t)) = \varepsilon, \quad \varepsilon = 1. \quad (28)$$

Для дальнейшего анализа удобно ввести безразмерные величины:

$$\tau = \frac{t}{t_0}, \quad \xi = \frac{x}{\sqrt{D_1 t_0}}, \quad \eta = \frac{h}{D_2} y, \quad u(\tau, \xi) = \frac{\bar{u}}{u_0}, \quad w(\tau, \eta) = \frac{\bar{w}(t, y)}{u_0}, \quad S(\tau, \xi) = \frac{h}{D_2} \Sigma,$$

$$t_0 = D_2 \varphi / h^2 u_0. \quad \text{При этом в модели появятся параметры: } P = \frac{D_2 \varphi}{h \delta u_0}, \quad F = \frac{\varphi}{u_0} = \frac{h \delta}{D_2} P.$$

Искомая длина поверхностного слоя прореагировавшего вещества находится приближенным аналитическим способом по условию  $S(\tau, l_s(\tau)) = \varepsilon$ . Решение принимает вид:

$$l_s(\tau) = \sqrt{\frac{1}{P}} \left( \sqrt{3} \sqrt{3+2S_0(\tau)} + \ln \left( \frac{\sqrt{3+2S_0(\tau)} - \sqrt{3}}{\sqrt{3+2S_0(\tau)} + \sqrt{3}} \right) - \right. \\ \left. - \sqrt{3} \sqrt{3+2\varepsilon} + \ln \left( \frac{\sqrt{3+2\varepsilon} - \sqrt{3}}{\sqrt{3+2\varepsilon} + \sqrt{3}} \right) \right).$$

где

$$S(\tau, 0) = -1 + \sqrt{1+2\tau} = S_0(\tau).$$

### Модель поверхностной реакционной диффузии с испарением вещества

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial x^2} + \frac{D_2}{\delta} \frac{\partial \bar{w}}{\partial y} \Big|_{y=0} - \gamma \bar{u}, \quad x > 0, \quad t > 0, \quad (29)$$

$$\bar{u}(0, x) = 0, \quad \bar{u}(t, 0) = u_0, \quad \bar{u}(t, \infty) = 0, \quad (30)$$

$$\frac{\partial \bar{w}}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 \bar{w}}{\partial y^2}, \quad t > 0, \quad 0 < y < \Sigma \quad (31)$$

$$\bar{w}(0, x, y) = 0, \quad \bar{w}(t, x, 0) = \bar{u}(t, x). \quad (32)$$

$$-D_2 \frac{\partial \bar{w}}{\partial y} \Big|_{y=\Sigma} = h \bar{w} \Big|_{y=\Sigma}, \quad (33)$$

$$\frac{\partial \Sigma}{\partial t} = \frac{h \bar{w}(t, x, y)}{\varphi} \Big|_{y=\Sigma}, \quad \Sigma(0, x) = 0, \quad (34)$$

Для дальнейшего анализа введем безразмерные переменные и функции:

$$t_0 = \frac{D_2 \varphi}{h^2 u_0}, \quad \tau = \frac{t}{t_0}, \quad \xi = \frac{x}{\sqrt{D_1 t_0}}, \quad \eta = \frac{h}{D_2} y,$$

$$u(\tau, \xi) = \frac{\bar{u}}{u_0}, \quad w(\tau, \xi, \eta) = \frac{\bar{w}}{u_0}, \quad S = \frac{h}{D_2} \Sigma.$$

При этом в системе (29)-(34) появляются параметры

$$P = \frac{D_2 \varphi}{h \delta u_0}, F = \frac{\varphi}{u_0} = \frac{h \delta}{D_2} P, \beta = \gamma t_0.$$

Искомая длина поверхностного слоя прореагировавшего вещества находится приближенным аналитическим способом по условию  $S(\tau, l_s(\tau)) = \varepsilon$ . Решение принимает вид:

$$l_s(\tau) = \sqrt{\frac{1}{2}} [I(\sqrt{1+2\tau}-1) - I(\varepsilon)]$$

где

$$I(v) = \frac{1}{\sqrt{a_e}} \ln \left( \frac{b_e}{2\sqrt{a_e}} + v\sqrt{a_e} + \sqrt{a_e v^2 + b_e v + c_e} \right) -$$

$$- \frac{1}{\sqrt{c_e}} \ln \left( \frac{b_e}{2} + \frac{c_e}{v} + \frac{\sqrt{c_e} \sqrt{a_e v^2 + b_e v + c_e}}{v} \right), a_e = \frac{\beta}{8}, b_e = \frac{P}{3} + \frac{\beta}{2}, c_e = \frac{P+\beta}{2}.$$

### Модель поверхностной реакционной диффузии с обратимостью реакции

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial x^2} + \frac{D_2}{\delta} H(\bar{u} - \bar{u}_c) \frac{\partial \bar{w}}{\partial y} \Big|_{y=0}, \quad x > 0, t > 0, \quad (35)$$

$$\bar{u}(t, 0) = u_0, \quad \bar{u}(0, x) = 0.$$

$$\frac{\partial \bar{w}}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 \bar{w}}{\partial y^2}, \quad t > 0, \quad 0 < y < \Sigma(t, x)$$

$$\bar{w}(0, x, y) = 0 \quad (36)$$

$$\bar{w}(t, x, 0) = H(\bar{u} - u_c)(\bar{u} - \bar{u}_c),$$

$$-D_2 \bar{w}_y \Big|_{y=\Sigma} = H(\bar{u} - u_c) h(\bar{w} - \bar{u}_c) \Big|_{y=\Sigma}$$

$$\frac{\partial \Sigma(t, x)}{\partial t} = H(\bar{u} - \bar{u}_c) \frac{(\bar{w}(t, x, y) - \bar{u}_c) h}{\varphi} \Big|_{y=\Sigma} \quad (37)$$

$$\Sigma(0, x) = 0$$

Решение производилось численно.

**Обобщенная модель** поверхностной диффузии с происходящей на фронте обратимой реакцией и испарением вещества.

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial x^2} + \frac{D_2}{\delta} \frac{\partial \bar{w}}{\partial y} \Big|_{y=0} - \gamma \bar{u}, \quad x > 0, \quad t > 0, \quad (38)$$

$$\bar{u}(0, x) = 0, \quad \bar{u}(t, 0) = u_0, \quad \bar{u}(t, \infty) = 0, \quad (39)$$

$$\frac{\partial \bar{w}(t, x, y)}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 \bar{w}(t, x, y)}{\partial y^2}, \quad t > 0, \quad 0 < y < \Sigma \quad (40)$$

$$\bar{w}(0, x, y) = 0, \quad \bar{w}(t, x, 0) = \bar{u}(t, x). \quad (41)$$

$$-D_2 \frac{\partial \bar{w}}{\partial y} \Big|_{y=\Sigma} = h H(\bar{w} - \bar{u}_c) (\bar{w} - \bar{u}_c) \Big|_{y=\Sigma}, \quad (42)$$

$$\frac{\partial \Sigma}{\partial t} = \frac{h H(\bar{w} - \bar{u}_c) (\bar{w} - \bar{u}_c)}{\varphi} \Big|_{y=\Sigma}, \quad \Sigma(0, x) = 0, \quad (43)$$

где  $H(\bar{w} - \bar{u}_c)$  функция Хевисайда:  $H(z) = \begin{cases} 1, & z > 0 \\ 0, & z \leq 0 \end{cases}$ .

Для дальнейшего анализа удобно ввести безразмерные параметры:

$$\tau = \frac{h^2}{D_1} t, \quad \xi = \frac{h}{D_1} x, \quad \eta = \frac{h}{D_1} y, \quad u(\tau, \xi) = \frac{\bar{u}}{u_0}, \quad W(\tau, \xi, \eta) = \frac{\bar{w}}{u_0}, \quad u_{\bar{n}} = \frac{\bar{u}_{\bar{n}}}{u_0}, \quad S = \frac{h}{D_1} \Sigma.$$

При этом в системе (38)-(43) появляются параметры:

$$\beta = \gamma \frac{D_1}{h^2}, \quad d = \frac{D_2}{D_1}, \quad K = \frac{u_0}{\varphi}, \quad P = \frac{D_2}{h\delta},$$

В результате приближенного аналитического решения получается выражение:

$$\begin{aligned}
u_2(\tau, \xi) = & \frac{1}{2} \int_0^\infty dy \int_0^\tau dt \left\{ \frac{F(t, \xi) e^{-\frac{(\xi+y)^2}{4(\tau-t)} - \beta(\tau-t)}}{\sqrt{\pi(\tau-t)}} \right\} - \\
& - \frac{1}{2} \int_0^\infty dy \int_0^\tau dt \left\{ \frac{F(t, \xi) e^{-\frac{(\xi-y)^2}{4(\tau-t)} - \beta(\tau-t)}}{\sqrt{\pi(\tau-t)}} \right\} + u_1(\tau, \xi).
\end{aligned} \tag{44}$$

где

$$F(\tau, \xi) = P \frac{(u_1 - u_c) H(u_1 - u_c)}{\sqrt{d^2 + 2K d \int_0^\tau (u_1 - u_c) H(u - u_c) d\tau}},$$

$$u_1(\tau, \xi) = \frac{1}{2} \left[ e^{-\sqrt{\beta}\xi} \operatorname{erfc}\left(\frac{\xi}{2\sqrt{\tau}} - \sqrt{\beta\tau}\right) + e^{\sqrt{\beta}\xi} \operatorname{erfc}\left(\frac{\xi}{2\sqrt{\tau}} + \sqrt{\beta\tau}\right) \right].$$

### Разберем каждую модель.

1. Когда отсутствуют испарение и обратимость реакции, то основное влияние на движение поверхностного слоя оказывает перераспределение диффузионных потоков (штрих-пунктирная линия, рисунок 5). В этом случае подтверждается классический результат Фишера (модель диффузии с оттоком, [6], [7]), который дает оценку  $l \sim \tau^{1/4}$ . При аналитическом решении длина поверхностного слоя имеет вид:

$$l_s(\tau) = \sqrt{\frac{1}{P}} \left[ \sqrt{6\sqrt{1+2\tau}+1} + \ln \left( \frac{\sqrt{2\sqrt{1+2\tau}+1} - \sqrt{3}}{\sqrt{2\sqrt{1+2\tau}+1} + \sqrt{3}} \right) - c \right],$$

$$\text{где } c = \sqrt{2\sqrt{1+\varepsilon}+1} + \ln \left( \frac{\sqrt{2\sqrt{1+\varepsilon}+1} - \sqrt{3}}{\sqrt{2\sqrt{1+\varepsilon}+1} + \sqrt{3}} \right).$$

Конечно ни о какой остановке реакционного фронта речь не идет.



2. Модель с испарением (сплошная линия, рисунок 5). В результате исследований получен логарифмический закон  $l \sim \ln(\tau)$  распространения реакционного фронта по поверхности подложки:

$$l_s(\tau) = \sqrt{\frac{1}{2}} [I(-1 + \sqrt{1 + 2\tau}) - I(\varepsilon)], \quad \text{где}$$

$$I(s) = \frac{1}{\sqrt{a}} \ln \left( \frac{b}{2\sqrt{a}} + s\sqrt{a} + \sqrt{as^2 + bs + c} \right) - \frac{1}{\sqrt{c}} \ln \left( \frac{b}{2} + \frac{c}{s} + \frac{\sqrt{c}\sqrt{as^2 + bs + c}}{s} \right)$$

$$a = \frac{\beta}{8}, \quad b = \frac{P}{3} + \frac{\beta}{2}, \quad c = \frac{P + \beta}{2}.$$

На лицо замедление, но не остановка. Дело в том, что концентрация диффузанта на поверхности с течением времени достигает стационарного значения (пример – первое приближение  $u_1(\tau, \xi)$ ). Однако из этого стационара не следует остановки реакционного фронта, поскольку проникновение диффузанта внутрь подложки не прекращается и реакционный фронт продолжает распространяться. Даже ничтожно малая концентрация диффузанта вступает в реакцию и продвигает реакционный фронт.

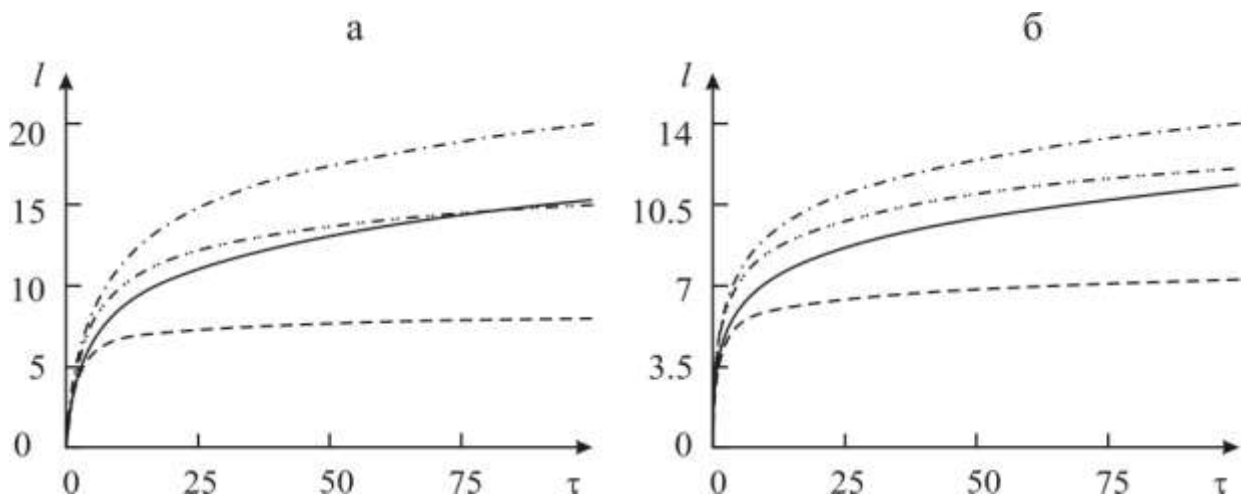


Рисунок 5. Штрих-пунктирная линия – модель без обратимости реакции и без испарения; сплошная линия – модель с испарением; штрих-пунктирная линия с двойной точкой – модель с обратимостью реакции; пунктирная линия – обобщенная модель поверхностной реакционной диффузии. Параметры поделей:  $F = 1$ ,  $\beta = 0.2$ ,  $u_c = 0.01$ ,  $P = 0.4$  (для случая а) и  $P = 1$  (для случая б).

3. Модель с обратимостью реакции (штрих-пунктирная линия с двойной точкой, рисунок 5). В этом случае не удалось построить аналитического решения и оценить скорость распространения, но видно, что закон распространения фронта становится еще медленней. Предположение обратимости реакции влияет существенным образом, однако, не решающим. Дело в том, что диффузионные потоки постоянно подпитывают подложку: вещество разностится по поверхности, проникнет вглубь. Чтобы достичь порогового уровня  $u_c$  для реакционного взаимодействия просто необходимо время.

4. Модель с обратимостью реакции и испарением (пунктирная линия, рисунок 5). В этом случае два эффекта дают наиболее правдоподобный закон движения реакционно фронта. Наличие испарения обеспечивает с течением времени стационарное распределение концентрации диффузанта на поверхности. При этом порог реакционного взаимодействия  $u_c$  гарантирует, что движение фронта не будет происходить в тех областях, где концентрация диффузанта на поверхности меньше этого значения  $u_c$ . Другими словами, стационарное распределение концентрации диффузанта на поверхности задает пределы распространения реакционного фронта.

Таким образом, принципиальная возможность остановки (или резкого замедления) допускается и все зависит от соотношения двух параметров модели ( $P$  и  $\beta$ ), которые выражают интенсивность диффузионного перераспределения (оттока с поверхности) и испарения. Если отток велик, то стационарное распределение концентрации диффузанта на поверхности устанавливается долго и эффект замедления реакционного фронта по поверхности за обозримое время численного эксперимента практически не наблюдается, рисунок 6. В этом случае модель близка к модели без испарения, только с обратимостью реакции. В обратном случае, если испарение происходит быстро и задает стационарное распределение концентрации, то эффект остановки (резкого замедления) наблюдается,

рисунок 7. Заметим, что при наличии неисчерпаемого источника (во всех моделях) не имеет существенного значения количество испарившегося вещества, достаточное проникновение диффузанта вглубь подложки будет обеспечиваться долей (процентом) от общего диффузионного потока, поступающего на подложку.

На последок еще раз приведем экспериментальные результаты по исследованию поверхностной реакционной диффузии (рисунок 8) и напомним, что диффундирующие вещества при используемых температурах возгоняются [8]. Авторы считают, что явление остановки (или резкого замедления) изучено полноценно, объективно и влиянию основных факторов дано объяснение.

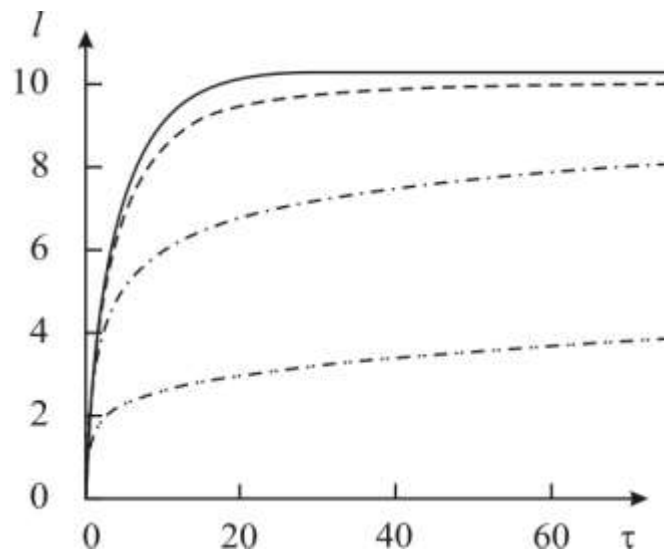


Рисунок 6. Длина поверхностного слоя при различных значениях параметра  $P$ . Штрих-пунктирная линия с двойной точкой  $P = 0.4$ , штрих-пунктирная линия  $P = 0.04$ , пунктирная линия  $P = 0.004$ , сплошная линия  $P = 0$ . Другие параметры модели  $\beta = 0.002$ ,  $u_c = 0.01$ . В построении использовались безразмерные величины введенные при

построении аналитического решения:  $\beta = \gamma \frac{D_1}{h^2}$ ,  $d = \frac{D_2}{D_1}$ ,  $K = \frac{u_0}{\phi}$ ,  $P = \frac{D_2}{h\delta}$ .

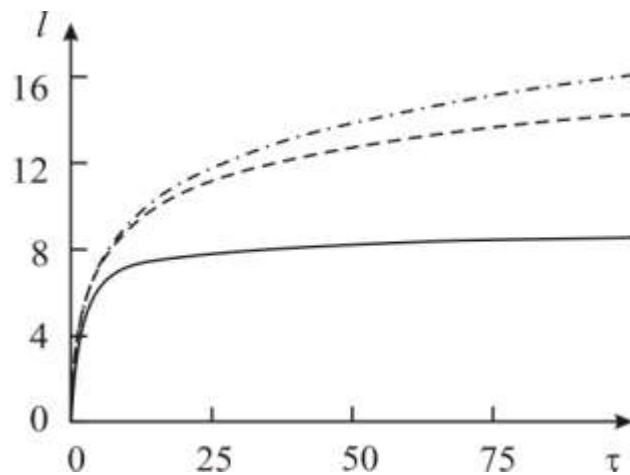


Рисунок 7 – Длина поверхностного слоя при различных значениях параметра  $\beta$ .  
 Штрих-пунктирная линия  $\beta = 0.002$ , пунктирная линия  $\beta = 0.02$ , сплошная линия  $\beta = 0.2$ .  
 Другие параметры модели  $P = 0.4$ ,  $u_c = 0.01$ .

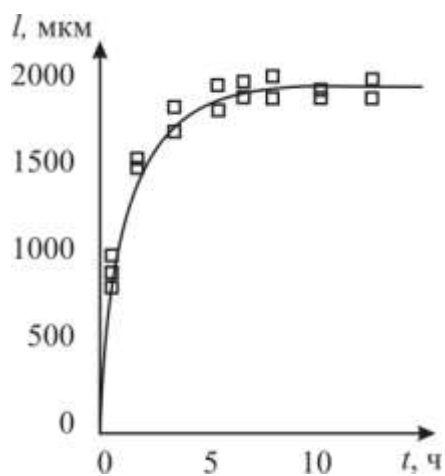


Рисунок 8 – экспериментальные исследования поверхностной реакционной диффузии

### 3.1.2. Методы численного решения

Продemonстрируем на простой модели поверхностной реакционной диффузии (без учета испарения вещества и обратимости реакции) основные приемы численного решения. Опишем постановку задачи кратко, поскольку в предыдущих отчетах подобные модели уже описывались. Требуется решить систему уравнений с подвижной границей:

$$u_t' = u_{\xi\xi}'' + Pw_{\eta}'|_{\eta=0}, \quad (45)$$

$$u|_{\xi=0} = 1, u|_{\tau=0} = 0.$$

$$w_t' = Fw_{\eta\eta}'', \quad 0 < \eta < S, \quad (46)$$

$$w|_{t=0} = 0,$$

$$w|_{\eta=0} = u, w_{\eta}' + w|_{\eta=S} = 0.$$

$$S_t' = w|_{\eta=S}, S|_{t=0} = 0. \quad (47)$$

Искомая длина поверхностного слоя прореагировавшего вещества находится  $S(\tau, l_s(\tau)) = \varepsilon$ .

Нелинейность рассматриваемой модели обусловлена, прежде всего, наличием неизвестной (свободной) границы химической реакции. Для численного решения таких задач применяются самые разные подходы: на основе метода граничных элементов (описание можно найти, например, в [9], [10], модификации конечных элементов ([11], [12], [13]), методы, в которых используются метод конечных разностей. Подробный обзор последних содержится в книге [14].

Для численного решения задач со свободными границами среди конечно-разностных методов можно выделить два основных подхода. Один из них — это совокупность приемов, в которых граница раздела фаз

выделяется явным образом. К другому классу можно отнести методы без выделения этой границы, так называемые методы сквозного счета.

К методам с выделением границы относятся методы с выпрямлением фронта, когда используется динамическая сетка постоянной структуры с закреплением узлов на границе фаз. Довольно естественным и популярным приемом, как при численном решении, так и при теоретическом исследовании, является применение функционального преобразования новой независимой переменной, такое что в новых переменных задача рассматривается в фиксированной области. В этом случае граница химической реакции (или фазового перехода при изучении теплопереноса) совпадает с фиксированной координатой.

Для многомерных задач с фазовым переходом использование методов с явным выделением границы раздела фаз во многих случаях связано с алгоритмическими сложностями и большими вычислительными затратами. Для приближенного решения таких задач широкое распространение получили методы сквозного счета. Для этого используется обобщенная формулировка классической задачи Стефана, а для решения многомерных задач используются экономичные разностные схемы.

Численное решение рассматриваемой системы сопряжено с рядом трудностей. Первая связана с тем, что одна из пространственных координат задачи (по оси  $Ox$ ) задачи определена на полупрямой  $[0, \infty)$ , а не на конечном отрезке. В то же время уравнения системы представляют собой задачу параболического типа с неизвестной подвижной границей. Перейдем к описанию использованных численных методов.

Сначала выполним преобразование координат, переводящее луч  $[0, \infty)$  в отрезок, а именно сделаем замену  $\bar{x} = 1/(1 + \xi)$ , тогда

$$u_{\xi\xi} = u_{\bar{x}\bar{x}}(-\bar{x}^2)^2 + u_{\bar{x}}(2\bar{x}^3), u(\tau, 0) = 0, u(\tau, 1) = 1.$$

Для того чтобы, внутренняя задача (46), определенная на области с криволинейной границей, перешла в задачу на прямоугольной области, введем новую пространственную переменную  $\bar{y}$  по правилу  $\eta = \bar{y}S(\tau, \xi)$ . С учетом зависимости  $\bar{y}$  от  $\xi$  и  $\tau$  для частных производных функции  $w$  получаем следующие выражения:

$$w(\tau)(\tau, \bar{y}) = \frac{\partial w}{\partial \tau} + \frac{\partial w}{\partial \bar{y}} \frac{\partial \bar{y}}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial \tau} = \frac{\partial w}{\partial \tau} - \frac{\eta}{S^2} \frac{\partial S}{\partial \tau} \frac{\partial w}{\partial \bar{y}},$$

$$w_{\eta\eta} = \frac{w_{\bar{y}\bar{y}}}{S^2}.$$

Собрав выражения для производных, запишем задачу (45)-(47) в новых координатах

$$u_\tau = u_{\bar{x}\bar{x}} \bar{x}^4 + 2\bar{x}^3 u_{\bar{x}} + \frac{Pw_y(\tau, \bar{x}, 0)}{S(\tau, \bar{x})},$$

$$u(0, \bar{x}) = 0, \quad u(\tau, 0) = 0, \quad u(\tau, 1) = 1.$$

$$w_\tau(\tau, \bar{x}, \bar{y}) S^2 = F w_{\bar{y}\bar{y}}(\tau, \bar{x}, \bar{y}) + \bar{y} S S_\tau w_{\bar{y}}(\tau, \bar{x}, \bar{y}),$$

$$w(0, \bar{x}, \bar{y}) = 0,$$

$$w(\tau, \bar{x}, 0) = u(\tau, \bar{x}),$$

$$w_{\bar{y}}(\tau, \bar{x}, 1) + S w(\tau, \bar{x}, 1) = 0.$$

$$S_\tau = w(\tau, \bar{x}, 1), \quad S(0, \bar{x}) = 0.$$

Данные преобразования координат позволяют построить разностную задачу на фиксированной пространственно-временной сетке. Пусть  $T$  – конечный момент расчетного времени,  $h_1$  и  $h_2$  – равномерные шаги по координатам  $\bar{x}$  и  $\bar{y}$ ,  $\lambda$  – шаг по времени. Множество точек деления (узлов сетки)  $\omega$  можно описать следующим образом:

$$\omega = \{\bar{x}_i = ih_1; i = 0, 1..N; N = 1/h_1\} \times \{\bar{y}_j = jh_2; j = 0, 1..M; M = 1/h_2\} \times \\ \times \{t_k = k\lambda; k = 0, 1..L; L = T/\lambda\}.$$

С использованием разностной аппроксимации производных первого и второго порядка [14], [15] заменим систему (45)-(46) её дискретным аналогом, используя неявную разностную схему.

Получившаяся разностная задача связана с решением на каждом новом временном слое  $t = t_k$  нелинейной системы алгебраических уравнений относительно неизвестных  $w_{k,i,j}$ . Приведем способ итерационного решения.

Пусть  $u_{ki} = u(k\tau, ih_1)$ ,  $w_{kij} = w(k\tau, ih_1, jh_2)$ ,  $S_{ki} = S(k\tau, ih_1)$ , тогда

$$\frac{u_{ki}^{(s)} - u_{k-1,i}}{\lambda} = \bar{x}_i^4 \frac{u_{k,i+1}^{(s)} - 2u_{ki}^{(s)} + u_{k,i-1}^{(s)}}{h_1^2} + \quad (48)$$

$$+ \bar{x}^3 \frac{u_{k,i+1}^{(s)} - u_{k,i-1}^{(s)}}{h_1} + \frac{P}{S_{ki}^{(s-1)}} \cdot \frac{w_{ki,1}^{(s-1)} - w_{ki,0}^{(s-1)}}{h_2}, i = 1..N-1,$$

$$u_{0i}^{(s)} = 0, i = 0..N, u_{k0}^{(s)} = 0, u_{kN}^{(s)} = 1. \quad (49)$$

$$\left(w_{kij}^{(s)} - w_{k-1,ij}\right) \frac{(S_{ki}^2)^{(s)}}{\lambda} = \frac{F}{h_2^2} \left(w_{ki,j+1}^{(s)} - 2w_{kij}^{(s)} + w_{ki,j-1}^{(s)}\right) + \quad (50)$$

$$+ \bar{y}_j S_{ki}^{(s)} w_{kiM}^{(s)} \frac{w_{ki,j+1}^{(s)} - w_{ki,j-1}^{(s)}}{2h_2}, j = 1..M-1$$

$$w_{0,ij}^{(s)} = 0, i = 0..N, j = 0..M \quad (51)$$

$$w_{ki,0}^{(s)} = u_{ki}^{(s)}, \quad (52)$$

$$h_2 S_{ki}^{(s)} w_{ki,M}^{(s)} + w_{ki,M}^{(s)} - w_{ki,M-1}^{(s)} = 0 \quad (53)$$

$$S_{ki}^{(s)} = S_{k-1,i} + \lambda w_{ki,M}^{(s)}, \quad (54)$$

$$S_{0i} = 0, i = 0..N.$$



В формулах (48)-(54) верхний индекс  $s$  указывает на номер итерации. В качестве начальных значений для итерационной процедуры возьмем значения с предыдущего временного слоя  $t = t_{k-1}$ , то есть  $u_{ki}^{(0)} = u_{k-1,i}$ ,  $w_{kij}^{(0)} = w_{k-1,ij}$ ,  $i = 0..N$ ,  $j = 0..M$ ,  $k = 1..L$ .

Такой способ линеаризации помогает разделить поиск неизвестных на два этапа, что позволяет находить значения  $u$  и  $w$  в узлах сетки  $\omega$ , используя в каждом случае наиболее подходящие методы.

На первом этапе находится поверхностная концентрация диффузанта  $u_{ki}$  из уравнения (48) с граничными условиями (49). Относительно неизвестных  $\{u_{ki}^{(s)}\}_{i=0..N}$  задача (48)-(49) представляет собой линейную систему с трехдиагональной матрицей, поэтому ее решение легко ищется с помощью метода прогонки [15], [16]. Итерации продолжаются до тех пор, пока значения на итерациях не будут близки:  $\|\mathbf{u}^{(s+1)} - \mathbf{u}^{(s)}\| < \delta_1$ . При численных расчетах  $\delta_1$  бралось равным  $10^{-3}$  либо  $10^{-5}$ .

На втором этапе решается нелинейная внутренняя задача для  $w$ . Пусть  $v_j = w_{kij}$  для  $j = 1..M$ , тогда  $\mathbf{v} = (v_0, v_1, \dots, v_M)^t$  – вектор неизвестных ( $t$  – знак транспонирования). Рассмотрим так же вектор-функцию  $\Phi(\mathbf{v})$ , с помощью которой внутреннюю задачу (50)-(54) можно записать в виде  $\Phi(\mathbf{v}) = (v_0, v_1, \dots, v_M)$ , при этом сама функция  $\Phi(\mathbf{v})$  определяется следующим образом

$$\begin{aligned}\Phi_0(\mathbf{v}) &= v_0 - u_{ki}, \\ \Phi_j(\mathbf{v}) &= (v_j - w_{k-1,ij})S_{ki}^2 h_2 - F\lambda(v_{j+1} - 2v_j + v_{j-1}) - \\ &\quad - \frac{\bar{y}_j \lambda h_2}{2} S_{ki} v_M (v_{j+1} - v_{j-1}), \quad j = \overline{1, M-1}, \\ \Phi_M(\mathbf{v}) &= S_{ki} v_M h_2 + v_M - v_{M-1}.\end{aligned}$$

Теперь, для того чтобы найти  $w$  (на каждой "внешней" итерации с номером  $s$ ), необходимо решить систему нелинейных уравнений  $\Phi(v_0, v_1, \dots, v_M) = 0$  методом Ньютона:

$$\mathbf{v}^{(l+1)} = \mathbf{v}^{(l)} + J^{-1}(\mathbf{v}^{(l)})\Phi(\mathbf{v}^{(l)}), \quad (55)$$

где  $J(\mathbf{v}) = (\partial\Phi_i/\partial v_j)$  – матрица Якоби. Расчеты проводятся до того момента, когда корректирующие приращения  $\Delta\mathbf{v} = \mathbf{v}^{(l+1)} - \mathbf{v}^{(l)}$  становятся достаточно малыми по евклидовой норме.

Изложенная двухэтапная итерационная процедура численного решения задачи может быть отражена схемой, представленной на рисунке 9.

Матрица Якоби для внутренней задачи имеет структуру трехдиагональной матрицы с заполненным последним столбцом (рис. 3), что позволяет эффективно найти величину  $\Delta\mathbf{v}$  из системы  $J(\mathbf{v}^{(l)})\Delta\mathbf{v} = \Phi(\mathbf{v}^{(l)})$  с помощью модифицированного метода прогонки.



Рисунок – 9 Схема нахождения неизвестных на временном слое с номером  $k$ .

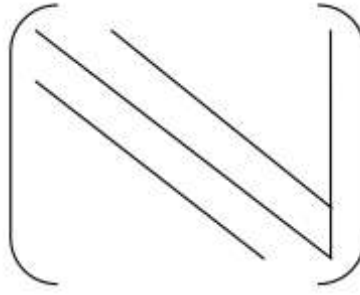


Рисунок – 10 Схема получаемой матрицы Якоби  $J$ .

На линиях находятся ненулевые элементы.

Приведём формулы используемого метода, которые могут быть применены для нахождения решения следующей системы линейных алгебраических уравнений. Для этого запишем матрицу Якоби в следующем виде

$$\begin{cases} b_0 v_0 + c_0 v_1 + e_0 v_M = d_0, \\ a_0 v_0 + b_0 v_1 + c_0 v_2 + e_1 v_M = d_1, \\ \dots\dots\dots \\ a_{M-1} v_{M-2} + b_{M-1} v_{M-1} + e_{M-1} v_M = d_{M-1}, \\ a_M v_{M-1} + b_M v_M = d_M. \end{cases} \quad (56)$$

Учтем наличие неизвестного  $v_M$ , предположив, что имеет место рекуррентное соотношение

$$v_j = \alpha_j + \beta_j v_j + \gamma_j v_M, \quad j = 1..M-1. \quad (57)$$

Данная гипотеза основана на следующем выражении для  $v_0$ :

$$v_0 = \frac{d_0}{b_0} - \frac{c_0}{b_0} v_1 - \frac{e_0}{b_0} v_M.$$

Подставим (27) в  $j$ -ое уравнение системы (26)

$$a_j (\alpha_j - \beta_j v_j - \gamma_j v_M) + b_j v_j + c_j v_{j+1} + e_j v_M = d_j.$$

Поскольку (57) должно быть выполнено для любых  $v_j$ , выражая  $v_j$  через  $v_{j+1}$  и  $v_M$ , получим рекуррентные формулы для коэффициентов ( $j = 1..M - 2$ ):

$$\alpha_{j+1} = \frac{d_j - a_j \alpha_j}{a_j \beta_j + b_j}, \beta_{j+1} = \frac{a_j \gamma_j + e_j}{a_j \beta_j + b_j}, \gamma_{j+1} = \frac{c_j}{a_j \beta_j + b_j}. \quad (58)$$

При этом  $v_{M-1} = \alpha_j + \gamma_j v_M$  и  $v_M = \alpha_{M+1}$ , а  $\alpha_M, \gamma_M, \alpha_{M+1}$  вычисляются по формулам (58). Для начальных значений  $\alpha, \beta, \gamma$  подобно методу прогонки положим

$$\alpha_1 = \frac{d_0}{b_0}, \beta_1 = \frac{c_0}{b_0}, \gamma_1 = \frac{e_0}{b_0}.$$

Данная процедура решения задачи (56) имеет вычислительную сложность  $O(M)$ .

Для нахождения длины поверхностного слоя прореагировавшего вещества необходимо решить обезрамеренный вариант уравнения  $S(\tau, l_s(\tau)) = \varepsilon$ . Поиск  $l_s$  осуществлялся с помощью метода деления отрезка пополам, при этом учитывалось монотонность функции глубины фронта реакции  $S$ .

Завершая описание метода приведем формулы для коэффициентов системы применительно к функции  $\Phi(v)$

$$b_0 = 1, c_0 = 0, e_0 = 0;$$

$$a_M = -1, b_M = 1 + h_2 S_{ki} + \tau v_M.$$

Пусть  $\sigma = F\tau$ ,  $\theta_j = \frac{\bar{y}_j \tau}{2}$ , то для  $j = \overline{1, M-2}$ :

$$a_j(v) = -\sigma + \theta_j v_M S_{ki},$$

$$b_j(v) = 2\sigma + h_2^2 S_{ki}^2,$$

$$c_j(\mathbf{v}) = -\sigma - \theta_j v_M S_{ki},$$

$$e_j(\mathbf{v}) = 2h_2(v_j - w_{k-1,ij})\tau S_{ki}^2 -$$

$$-(v_{j+1} - v_{j-1})\theta_j(\tau v_M + S_{ki}).$$

Значение  $a_{M-1}$ ,  $b_{M-1}$  определяется по формулам выше при  $j = M - 1$ .

Коэффициент  $e_{M-1}$  находится согласно следующему выражению:

$$e_{M-1} = 2h_2(v_{M-1} - w_{k-1,ij})\tau S_{ki}^2 - (v_M - v_{M-2})\theta_{M-1}(\tau v_M + S_{ki}) -$$

$$-\sigma - \theta_{M-1}v_M S_{ki}.$$

### 3.1.3. Программный комплекс

При реализации всего проекта по исследованию поверхностной реакционной диффузии существенная ставка была сделана на численный метод решения математических моделей. Алгоритмы решений приводились в отчетах за II и III этапы выполнения работ, а на V этапе была подробно проанализирована погрешность и сходимость численного метода решения. Ниже приводится описание вычислительного комплекса, который был разработан в ходе выполнения исследования.

На II этапе выполнения работ численное решение было реализовано в программе Solution\_SRD с помощью встроенного языка программирования в пакете математических программ MathCad.

На III этапе выполнения работ все алгоритмы численного решения задачи были переписаны на языке программирования C++ и включены в комплекс программ, специально разработанный для целей исследования явления поверхностной реакционной диффузии. Теоретической основой комплекса являются численные методы и алгоритмы, разработанные для решения систем параболических уравнений, граничные условия которых

заданы на заранее неизвестной подвижной границе.

В результате исследовательской работы программный комплекс для расчета основных характеристик процесса поверхностной реакционной диффузии был зарегистрирован в Реестре программ для ЭВМ «19» апреля 2012 г. Свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2012613680 прилагается к данному отчету (раздел 4).

### **Интерфейс пользователя и функциональные возможности**

Описываемый комплекс представляет собой многопоточное приложение с графическим интерфейсом пользователя, позволяющим с помощью различных настроек методов и параметров получать решения моделей поверхностной реакционной диффузии

Программный комплекс состоит из различных модулей и объединяющего их графического интерфейса пользователя, который позволяет:

- задавать значения безразмерных параметров, входящих в модели, которые описывают поверхностную реакционную диффузию, а также задавать вспомогательные управляющие параметры, например такие как шаги сетки, в узлах которой ищется решение;
- выбирать изучаемую модель поверхностной реакционной диффузии: простая модель, модель с испарением диффузанта, модель с обратимостью химической реакции, обобщенная модели.
- выбирать метод решения: численный или аналитический (для тех случаев, когда возможно получить соответствующие формулы); для всех моделей реализованы численные методы, основанные на решении исходных задач, и методы, решающие "упрощенные" системы;
- осуществлять расчет, обработку и построение графиков зависимостей, относящихся к перечисленным выше задачам;
- пользоваться сервисным набором функций при работе с построенными графиками - наложение графиков, выбор различных цветов и типов линий.

- сохранять результаты расчетов в виде таблиц данных или в виде отчёта о результатах.

Для реализации алгоритмов численного решения задачи и визуализации результатов, был выбран язык программирования C++. Среди его достоинств выделим наличие большего количества библиотек, а также компиляторов для различных платформ, которые обладают достаточно высоким качеством оптимизации программного кода. Наличие международного принятого стандарта (ISO/IEC 14882) также можно отнести достоинствам этого языка.

Благодаря выбранной среде программирования удалось создать достаточно удобный инструмент для изучения моделей, описанных в предыдущих главах, позволяющая исследователю сравнивать решения, получать новые сведения о характеристиках изучаемого явления.

Графический интерфейс пользователя был разработан с помощью кроссплатформенного графического C++ - инструментария для разработки программного обеспечения Qt, включающий библиотеку классов и другие необходимые компоненты. Использование Qt (Qt SDK) позволяет запускать программы, написанные с использованием его возможностей, во многих операционных системах путем компиляции для каждой из них, без изменения исходного кода. Так на данный момент работоспособность комплекса проверена в операционных системах Windows (XP, Vista, Seven) и некоторых Linux-системах (Ubuntu 9.10 и выше).

Главное окно программы имеет простую структуру. Справа располагается панель, на которой находятся почти все элементы управления. Панель можно переместить в любое другое место окна главного окна программы.

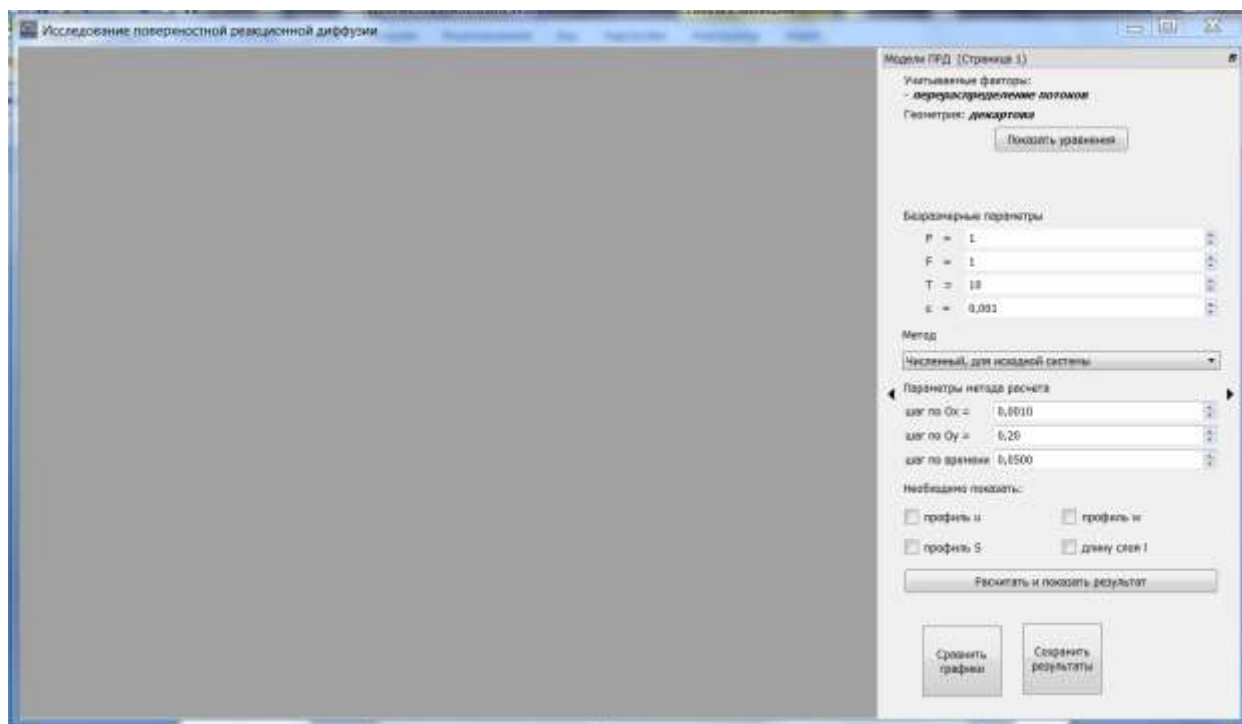


Рисунок 11 – Главное окно программы после запуска.

Выбор моделей, описывающих поверхностную реакционную диффузию, осуществляется с помощью стрелок, расположенных по бокам панели элементов управления. На каждой странице можно посмотреть уравнения и определение безразмерных параметров, нажав кнопку с надписью "Показать уравнения". Под блоком информации о модели находятся элементы, с помощью которых можно задать значения безразмерных параметров, выбрать метод расчета, шаги разбиения для численных методов, указать графики каких неизвестных величин необходимо отобразить на экране. Расчет начинается после нажатия на кнопку "Рассчитать и показать уравнения".

Решение моделей, описывающих поверхностную реакционную диффузию, производится в отдельном потоке, благодаря чему не происходит «замораживание» графического интерфейса пользователя, позволяя работать с ранее вычисленными данными. Во время расчета отображается индикатор хода процесса вычисления, что позволяет оценить время, необходимое для завершения расчета.



Все элементы управления снабжены поясняющими надписями, которые появляется при наведении указателя мыши.

Результаты расчетов выводятся, преимущественно, в виде двумерных графиков, с помощью открытой библиотеки MathGL, которая служит для создания научной графики на различных платформах, обладает большим и обновляемым набором типов графиков, поддерживает TeX команды в подписях к осям координат и поясняющих надписях.

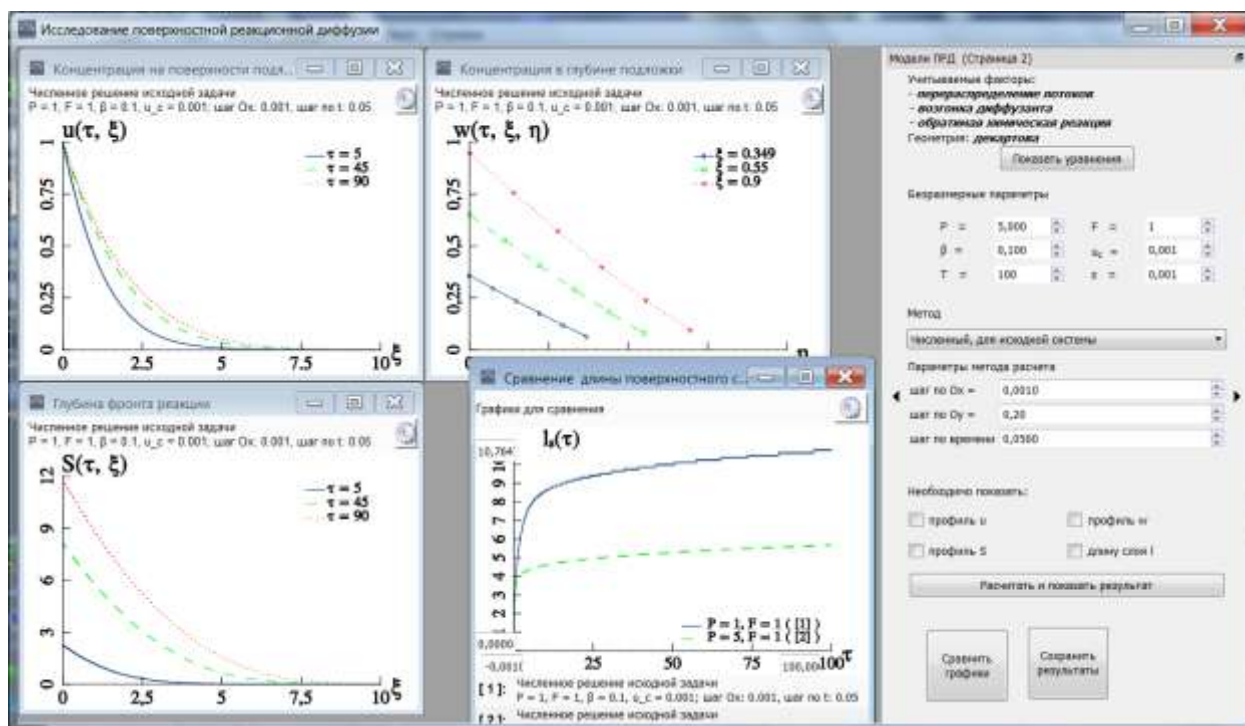


Рисунок 12 – Отображение и сравнение результатов расчетов, полученных для разных параметров модели.

Окна, содержащие графики функции, обладают единым интерфейсом. (рисунок 12) В заголовке окна выводится график какой показан. Чуть ниже выводится информация о выбранных значениях безразмерных параметров модели, о методе расчета, который использован, а также его характеристиках, для численных методов, например указываются шаги разбиения. Для того чтобы изменить диапазон значений осей координат, в пределах которых строится график, достаточно подвести курсор мыши к

осям и ввести нужные значения в появившихся полях.

Параметры линии (цвет, тип начертания), и некоторые другие свойства можно настроить в диалоговом окне "Параметры графика", которое появляется после нажатия на кнопку со значком . В программном комплексе визуализация двухмерных функции (концентрации диффузанта на поверхности  $u$  и глубины фронта реакции  $S$ ) осуществляется с помощью отображения на одном графике нескольких проекции. Ось и точки проекции можно выбрать в диалоговом окне "Параметры графика". Данный подход выбран как более информативный при изучении моделей поверхностной реакционной диффузии.

Сопоставить результаты, полученные для разных параметров метода решения или модели, можно, нажав на кнопку "Сравнить результаты" и выбрав нужные графики.

Во время изучения поведения решений моделей поверхностной реакционной диффузии зачастую необходимо проводить большое количество экспериментов для различных значений параметров. С целью обобщения в комплексе реализована возможность сохранения результатов. Они могут быть сохранены в виде таблиц значений, которые могут быть использованы для дальнейшего анализа в других программных комплексах, а также в виде отчета о в TeX файле с графиками, которые можно выбрать диалоговом окне сохранения данных, представленном на рисунке 13

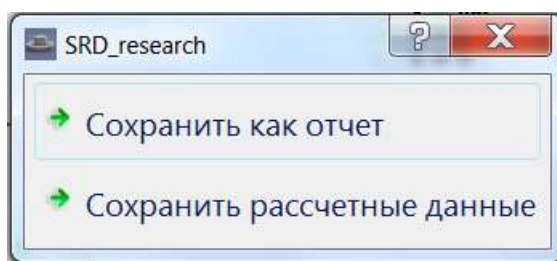


Рисунок 13 – Диалоговое окно выбора варианта оформления.

Во время выбора пользователем формата, в котором бы ему хотелось видеть результаты расчетов (таблицы или отчет), асинхронно запускается

функция поиска на компьютере пользователя установленных трансляторов языка TeX. В случае успешного обнаружения, TeX-файл с отчетом будет преобразован в кроссплатформенный формат электронных документов pdf. Данная функция реализована только для операционных систем MS Windows. После завершения операции выводится сообщения об имени каталога, в котором находятся сохраненные файлы.

### **Логическая структура комплекса**

При написании использовался объектно-ориентированный подход, то логически программа является набором классов, среди которых можно выделить условно три группы. В одной из них описывается модели поверхностной реакционной диффузии, алгоритмы их решения. Другая часть отвечает за отображение полученных данных. В третьей - содержатся описание элементов управления главного окна, диалоговых окон и реализация реакций на действия пользователя. Можно сказать, что архитектура комплекса построена на базе шаблона проектирования "модель-представление-контроллер" ("model-view-controller"). Подобный подход позволяют каждую из частей комплекса расширить или полностью заменить. Немного подробнее остановимся на каждой из групп классов.

Все модели, описанные в предыдущих главах работы, имеют общие составляющие, необходимые для описания процесса поверхностной реакционной диффузии. В каждой из них необходимо определить концентрации диффузанта на поверхности подложке  $u$  и в её внутреннем объеме  $w$ , толщину прореагировавшего слоя  $S$ , длину поверхностного слоя продукта реакции  $l_s$ , максимальное значение рассматриваемого временного промежутка. Эти функции зависят от двух пространственных координат, и времени. Именно это отражено в классе DescriptionSRD, в котором определены типы SurfaceLength, SurfaceConcentration, DepthFront, InternalConcentration, которые являются указателями на динамические

массивы. Это позволяет в случае необходимости, переопределив типы, использовать другие контейнеры хранения данных, реализующие динамические массивы произвольного доступа.

Используемые имена членов класса `DescriptionSRD`, в целом, совпадают с используемыми в данной работе обозначениями.

Остальные классы, в которых реализуются аналитические методы решения для моделей поверхностной реакционной диффузии, являются потомками `DescriptionSRD` и начинаются с префикса "Analytic". Этот же класс является предком для `InterNumericSolution`, члены которого - общие элементы для численных алгоритмов решения системы параболических уравнений, такие как шаги разбиения и функция вычисления евклидовой нормы вектора. Соответственно, в классах-потомках последнего реализованы методы численного решения из третьей главы в применении ко всем вышеизложенным моделям.

В отдельный модуль вынесен модифицированный метод прогонки для решения систем линейных уравнений. Он реализован в функции `solveSparseSystem`. При этом был использован один из элементов обобщенного программирования, а именно механизм шаблонов, с целью создания подпрограммы, которая может обрабатывать разнотипные входные данные. Так с помощью идентификатора `NumberType` параметризуется как тип входных данных, так и тип получаемого результата. Входными элементами функции `solveSparseSystem` являются указатели на массивы, соответствующие лентам матрицы, содержащих ненулевые элементы, массив значений правых частей для системы уравнений и размер этих векторов.

За формирование самих графиков отвечает класс `SRDGraphics`, методы которого обращаются к функциям библиотеки `MathGL`. Именно в данном классе описаны сценарии визуализации двухмерных функций (для концентрации диффузанта на поверхности  $u$  и глубины фронта реакции  $S$ ), трехмерных (для концентрации диффузанта во внутреннем объеме

подложки), а также для длины поверхностного слоя  $l_s$ .

В классе ResearchMainWindow находятся методы, ответственные за взаимодействие пользователя с элементами управления главного окна программного комплекса.

В классах, начинающихся с префикса Show, реализовано управление отображением полученных в ходе расчета данных. ShowRootClass по своему предназначению является базовой структурой, в которой собраны общие элементы управления для всех типов графиков. В классах ShowUClass, ShowSClass, ShowWClass, ShowLsClass содержатся специфичные функции для отображения профилей концентрации диффузанта на поверхности подложки, фронта химической реакции, концентрации реагента внутри подложки и длины поверхностного слоя продукта реакции соответственно.

Таким образом, разработан программный комплекс, обладающий простым графическим интерфейсом, позволяющий с помощью различных настроек методов и параметров получать решения систем параболических уравнений, заданных на меняющихся с течением времени областях, которые моделируют процесс поверхностной реакционной диффузии.

### **3.1.4. Рекомендации по возможности использования результатов**

Эффективность полученных результатов в сравнении с научно-техническим уровнем заключается в том, можно сформулировать рекомендации по нанесению тонких пленок на поверхность с помощью поверхностной реакционной диффузии. Дело в том, что наличие двух режимов скорости роста концентрационного уровня позволяет контролировать площадь покрываемой поверхности и толщину самой пленки: в первые моменты времени вещество активно распространяется по поверхности образца (определяется площадь покрытия), далее в режиме

«почти постоянной» скорости роста концентрационного уровня  $u(\tau, l_s(\tau)) = u_c$  площадь меняется малозначительно, но увеличивается толщина покрытия. Такое понимание процесса позволяет дать более развернутые и конкретные рекомендации для использования результатов проведенных НИР.

Допустим, что необходимо покрыть поверхность плоского образца равномерной пленкой, которая является продуктом реакции. Для этого на плоской поверхности нужно разместить несколько источников диффундирующего вещества. Это могут быть таблетки или гранулы (в зависимости от себестоимости изготовления формы). Плотность размещения этих источников на поверхности образца и геометрические размеры напрямую связаны со скоростью распространения диффузанта по поверхности. Размеры этих источников можно выбрать в зависимости от скорости распространения диффузанта по поверхности подложки (не должно быть пустых зон). Количество вещества в таблетках (или гранулах) можно определить из условия толщины требуемого покрытия: все вещество диффундирует в подложку образца и реагирует.

Стоит отметить, что испарение диффузанта с поверхности образца замедляет распространение поверхностной диффузии, потому осуществление эксперимента в камерах малого объема способствует более быстрому распространению диффузанта по поверхности и, как следствие, способствует увеличению скорости получения покрытий.

Как поступить, если поверхность не является плоской (трубка, шар)? В этом случае наиболее экономичным является вариант с засыпкой диффузанта в виде гранул. Засыпка принимает любую форму, гранулы обеспечивают равномерную плотность касаний, а значит равномерное покрытие без пропусков и «белых пятен». Чтобы свести к минимуму «белые пятна» (как возможный дефект покрытия) можно обеспечить перемешивание засыпки в процессе отжига. Толщина покрытия в данном случае будет зависеть исключительно от времени эксперимента.

Геометрические размеры гранул можно вычислить из модельных

экспериментов, определив характерную длину поверхностного прореагировавшего слоя (как далеко по поверхности проникает диффузانت).

Чтобы уменьшить количество экспериментов при изучении какой-либо пары веществ, можно воспользоваться программой для расчета поверхностной реакционной диффузией. Однако для этого необходимо знать (хотя бы по порядку величины) параметры, входящие в модель: коэффициенты диффузии, коэффициент реакции и т.д. Программный комплекс можно использовать и при решении обратных задач: для определения параметров модели (коэффициентов диффузии, реакции и испарения) можно измерять глубину и дальность проникновения фронта. Программа достаточно проста и быстра в использовании, вполне может использоваться исследователями-химиками в своих работах и инженерами для технических задач.

### **3.2 Газопоглощающие материалы на основе лития**

В настоящем проекте рассмотрен вариант сорбционной задачи, когда реакционная геттерная пленка находится в вакуумной камере при постоянном отрицательном давлении активного газа. Подобная ситуация нередко возникает на практике, например, при непрерывном детектировании летучих веществ с помощью масс – спектрометра, в некоторых методах измерения сорбционных параметров геттерных материалов, при производстве многих пленочных материалов и т.д. Построение математической модели для таких процессов способствует разработке новых пленочных геттеров с реакционным компонентом.

### **3.2.1. Исследование газопоглощающих материалов при наличии постоянного давления в вакуумной камере**

В ходе выполнения II этапа работ по Государственному контракту обсуждалась модель геттерного материала при наличии постоянного давления в вакуумной камере. Постоянство давления позволило описать процесс истощения лития, оценить относительную сорбционную емкость материала.

Анализ показал, что важным для понимания процесса истощения лития (скорости сорбции) является наличие диффузионного или кинетического режима протекания процесса, которое определяется величиной параметра  $H$ . Систематично и подробно были рассмотрены оба режима и дано их сравнение. Оказалось, что на эффективность использования материала значительную роль оказывает величина давления, при котором используется материал. Повышенное давление приводит к тому, что в материале образуется диффузный слой, который препятствует поглощению газов в камере и значительно снижает скорость сорбции (а значит и полезность материала). Наоборот, пониженное давление приводит к кинетическому режиму, при котором скорость сорбции и относительная сорбционная емкость выше, а материал используется продуктивнее.

Логичным продолжением работ по изучению нового геттерного материала является сопоставление его работоспособности в стандартных условиях с другими материалами. Стандартные условия подразумевают постоянство температуры, давления, наличие тестового газа (водорода, угарного газа). Конечно наиболее исчерпывающие данные может дать только эксперимент. Однако мы не располагаем необходимыми лабораторным оборудованием и профессиональными навыками для экспериментальных исследований, но мы можем качественно (с помощью моделирования) предсказать поведение материала в стандартных условиях. Модель геттерного материала при наличии постоянного давления в вакуумной



камере (разработанная на 2-ом этапе) хорошо подходит для этой цели. В ней прямым образом предусмотрено постоянство давления и фактически подразумевается постоянство температуры (коэффициенты диффузии и химической реакции считаются постоянными) и однородность газа. Конечно в модель трудно заложить конкретные характеристики и значения параметров, потому остановимся на качественном сравнении.

Для сравнения геттерных материалов между собой применяют Стандарт ASTM F798-97. Он разработан ASTM International (American Society for Testing and Materials) американской международной добровольной организации, разрабатывающей и издающей стандарты для материалов, продуктов, систем и услуг. Стандарт описывает общепринятые исследования для определения скорости натекания, сорбционной емкости, газовой составляющей в неиспаряющих геттерах. На рисунке 14 приведен типичный пример результатов исследования материала.

Спомощью модели геттерного материала при наличии постоянного давления в вакуумной камере был построен рисунок 15. Мы можем отметить качественное совпадение расчетной кривой с типичными экспериментальными графиками других материалов: расширенное плато с резким уменьшением. Количественные оценки давать трудно, но на качественном уровне можно смело утверждать, что поведение геттерного материала на основе лития соответствует аналогам, а в совокупности с выбором оптимального давления (см. этап II) применение литиевого геттера перспективно.

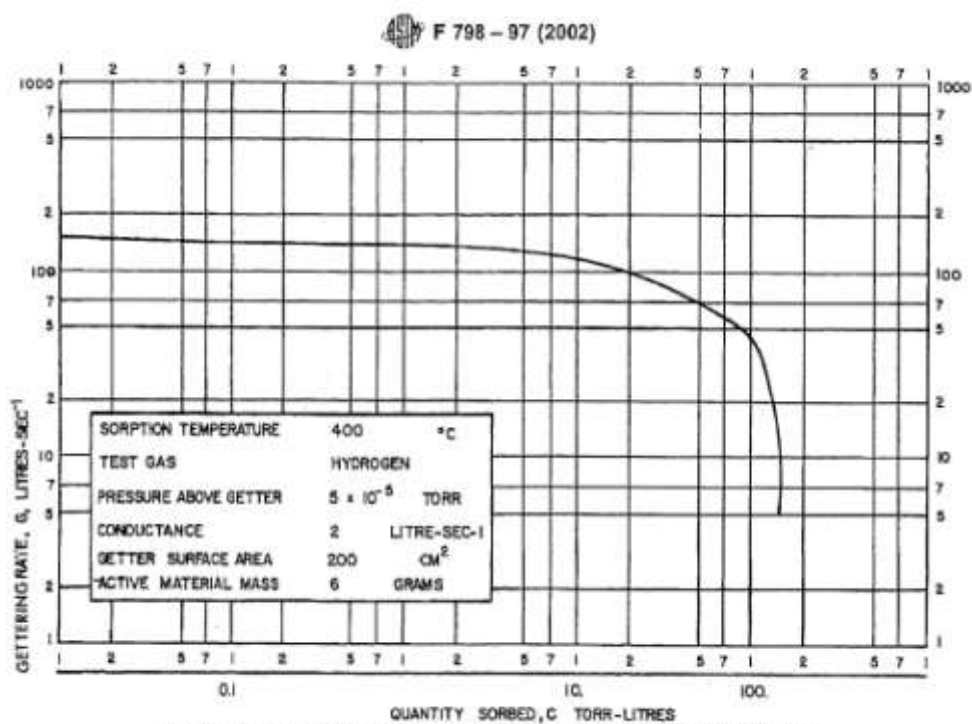


FIG. 5 Getter Pumping Speed, G, versus Quantity Sorbed, C, for a Large Surface Area Getter

Рисунок 14 – пример результатов исследования материала.

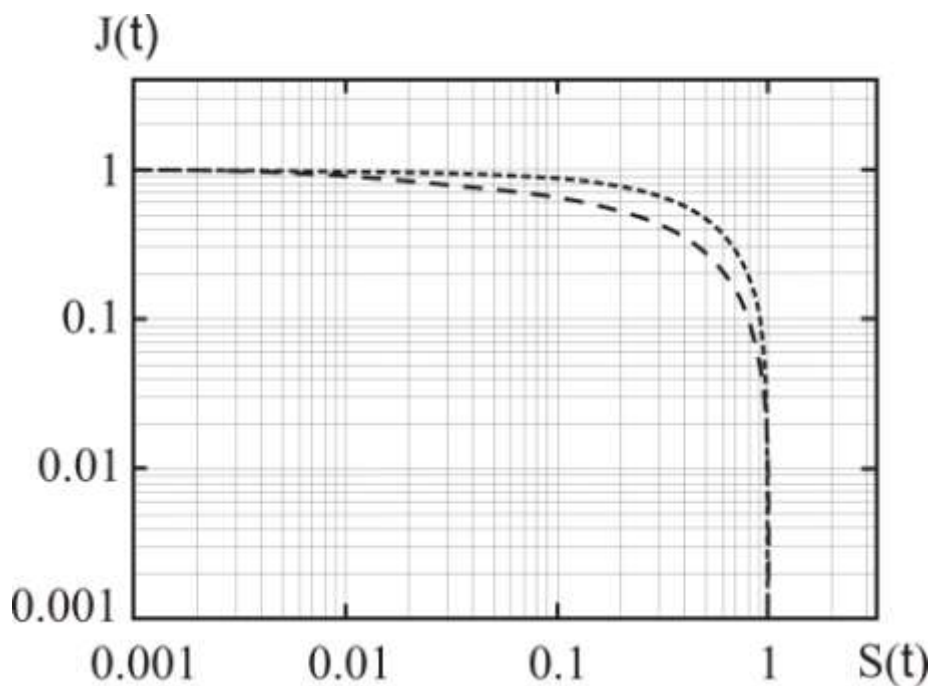


Рисунок 15 – Результаты исследования геттерного материала на основе лития в логарифмических координатах. Зависимость скорости сорбции  $J(t)$  (скорости натекания) от сорбционной емкости. Параметры модели:  $d=1$ ,  $j=1$ ,  $H=1$  (штриховая линия),  $H=0.1$  (пунктирная линия).

### 3.2.2 Конкурентные преимущества литиевых газосорбентов

Примерам литиевых газосорбентов являются твердые растворы  $Li$  в  $Ag$ ,  $Al$ ,  $Au$ ,  $Co$  или  $Cu$  [17]. Такие газосорбенты могут не только в зависимости от температуры работать как распыляемый или нераспыляемый геттер, но и является первым, по-видимому, представителем пассивирующихся геттеров с химически активным компонентом [18], что упрощает обработку и хранение материала.

Достоинством литиевых газосорбентов является их пластичность, что позволяет сравнительно легко придавать материалу любую нужную форму (шарики, проволоочки, ленты, фольги).

Твердые растворы являются более удобным исходным продуктом для создания высокоэффективных газосорбентов, чем элементарные металлы, поскольку реакционность растворов поддается регулированию, а оптимальная для сорбционного процесса микроструктура может быть получена в этом случае простыми средствами, непосредственно вытекающими из характера фазовых равновесий в сплавах.

Среди химически активных металлов, щелочных и щелочно-земельных, литий проявляет наибольшую способность сплавляться с металлами других групп, и только литий образует с некоторыми из устойчивых к атмосфере металлов твердые растворы в широкой концентрационной области (рисунок 16 по данным [19]).

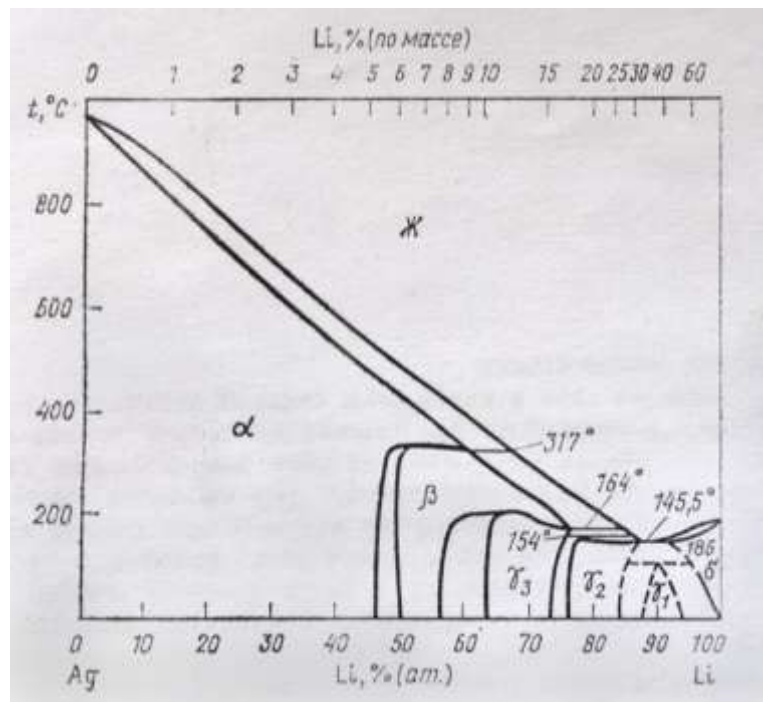


Рисунок 16 – Диаграмма состояния сплава серебро-литий по данным [19].

Такие сплавы, содержащие активный металл в инертной матрице металла-растворителя, оказались более удобным в обращении газосорбентом, чем интерметаллические соединения с активным компонентом [20].

Более того, литий способен поглощать любые газы кроме благородных. Известны соединения лития со всеми остаточными газами или их компонентами, исключая инертные, и эти соединения стабильны в вакууме при комнатной и более высоких температурах [21].

В конкретном случае малых запаиваемых вакуумных камер, в которых необходимо длительное время поддерживать вакуум, геттерный материал на основе лития позволяет продлить срок службы камер более чем на порядок и довести его до 10-20 лет. Об этом говорит исследование [22].

Эффективность результатов, полученных в ходе реализации данного Государственного контракта, в сравнении с научно-техническим уровнем заключается в том, что указанная связь между относительной сорбционной емкостью  $S$  материала и давлением в камере  $P$  может стать основой нового способа повышения технико-экономических показателей вакуумных приборов. В частности, увеличение относительной сорбционной емкости

геттерных пленок определяется выбором оптимальных давлений  $P$ . Поэтому практическое использование результатов исследования в реальном секторе экономики перспективно.

Стоит также добавить, что скорость поглощения газов литиевым газосорбентом может регулироваться температурой образца, а при больших температурах литий может испаряться (т.е. работать как распыляемый геттер).

Таким образом возможны разные технические решения при использовании литиевых газосорбентов, а высокая поглощающая способность материала позволяет продливать срок работы вакуумных приборов в разы по сравнению с текущими газопоглощающими материалами.

#### 4. Публикации результатов НИР

Согласно Государственному контракту на шестом этапе исследований необходимо подготовить публикацию в высоко рейтинговом журнале из списка ВАК. Такая работа была проделана на пятом этапе. В мае 2012 г. в редакцию журнала International Journal of Heat and Mass Transfer издательства Elsevier была направлена статья «Mathematical model surface reaction diffusion during formation of molybdates and tungstates». Статья прошла рецензирование и принята к печати «08» октября 2012 г., «26» октября согласована корректура. Сроки выхода публикации и выходные данные до сих пор не определены. Статус статьи доступен на сайте редакции [http://authors.elsevier.com/TrackPaper.html?trk\\_article=HMT9379&trk\\_surname=Zverev](http://authors.elsevier.com/TrackPaper.html?trk_article=HMT9379&trk_surname=Zverev). Как только выходные данные появятся, так сразу они будут отражены в кабинете держателя гранта на сайте [www.kadryedu.ru](http://www.kadryedu.ru). Ниже представлен текст публикации, который был прислан на корректуру, и разрешительные документы.

В результате исследовательской работы была создана программа для расчета основных характеристик процесса поверхностной реакционной диффузии. Описание программы приводилось в данном отчете выше. Здесь прикладывается копия Свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2012613680. Дата регистрации в Реестре программ для ЭВМ «19» апреля 2012 г.



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

## International Journal of Heat and Mass Transfer

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/ijhmt](http://www.elsevier.com/locate/ijhmt)



# Mathematical model on surface reaction diffusion in the presence of front chemical reaction

D.V. Permikin, V.S. Zverev\*

Department of Mathematical Physics, Urals Federal University, Lenin Ave. 51, Ekaterinburg 620083, Russian Federation

### ARTICLE INFO

**Article history:**  
Received 15 May 2012  
Received in revised form 3 August 2012  
Accepted 8 October 2012  
Available online xxx

**Keywords:**  
Surface reaction diffusion  
Unknown moving boundary  
System of nonlinear parabolic equations  
Asymptotic and numeric solution

### ABSTRACT

The article discusses a mathematical model of solid-phase diffusion over substance surface accompanied a frontal chemical reaction. The purpose of our article is to describe the concentration distribution and surface reacted layer growth. The model is a system parabolic equations, complicated with the presence of mobile front. It takes account of diffusive fluxes redistribution, sublimation from the surface, chemical reaction reversibility. The asymptotic approximation of the obtained nonlinear problem is constructed. Numerical solution was also carried out. Both numerical and analytical solutions conform to each other in a wide range of parameter changes, whereas observed differences are explained. It was obtained that the reaction front at the substrate surface grows as the fourth root of time in the assumed absence of evaporation and reaction reversibility. In the presence of evaporation the logarithmic distribution law  $\ln(r)$  is obtained. The theoretical possibility of sharp deceleration and stop of reaction product layer growth is obtained.

© 2012 Published by Elsevier Ltd.

### 1. Introduction

In the course of the last decades film technologies have been widely used in microelectronics; they were in the basis of integrated optics elements production, vacuum obtaining and artificial corrosion-resistant coating production, etc. There is a large number of film obtaining techniques [1].

During investigation of the method for creating thin films it was discovered the phenomenon of rapid solid-phase spreading couple with a chemical reaction. Experimental research is carried out by the method of "contact diffusion annealing" [2]. Reagents were shaped as disks, and the diffusant is more less then the substrate (Fig. 1). The main quantitative characteristic of the process is surface layer length  $l_s$ . It was found that "spreading of the diffusant on the substrate surface is retarded sharply" [2], when a certain critical value is achieved. Visible surface reaction interface almost stops (Fig. 2), and this is not typical for the diffusion processes. The phenomenon was termed surface-reaction diffusion (SRD).

Experimental investigations have shown that diffusion over the substrate surface passes rapidly, whereas reaction front distribution inside- slowly. The effect actively appears at solid-phase interaction of the following substances: CoO and WO<sub>3</sub>; CuO and MoO<sub>3</sub>; ZnO and WO<sub>3</sub>; Pb<sub>2</sub>MoO<sub>5</sub> and MoO<sub>3</sub> [2,3]. There are two preconditions for surface-reaction diffusion: a low surface energy and a high surface mobility of the diffusant.

There are some similarities between mass transfer in surface-reaction diffusion and the model of diffusion in polycrystalline materials, where surface diffusion is rapid and diffusant outflows to the granules. It is the classic subdiffusion Fisher's model – "diffusion in bicrystal" [4] and its analogues – Suzuoka and Whipple models [5–7]. However these models do not explain the growth deceleration of the surface layer length.

In our case the process of surface-reaction diffusion is complicated by mobile reaction front, chemical reaction reversibility, diffusing substance evaporation from the open substrate surface (Fig. 1). Such systems are found in other technologies of material production (see, among others, [8–11]), geophysics [12–14] and medical physics [15]. A reversible chemical reaction and a processes of evaporation have been studied by various research ([16–18]).

The mobile reaction front leads up to the necessity to consider the of partial derivatives equations with unknown moving boundary. The classic problem with moving boundary is the Stefan problem. Other examples can be the following problems: solidification-meltdown [19], wound healing [20], concrete carbonation [21,22], issues concerning processes of evaporation, condensation [17,23]. There are not general solution techniques for problems with unknown moving boundaries, and virtually any of such nonlinear problems requires developing special approaches. Sufficiently detailed survey of Stefan-like problem and its applications is described in works [24–27].

In this article we analyze a mathematical model of SRD under condition of an "inexhaustible source", diffusion fluxes redistribution, chemical reaction reversibility and diffusant evaporation.

\* Corresponding author. Tel.: +7 3433507541.  
E-mail address: [v-s-zverev@yandex.ru](mailto:v-s-zverev@yandex.ru) (V.S. Zverev).



# Nomenclature

$u(t, x)$	diffusant concentration on the substrate surface, $\text{mol/m}^3$	$u_2(\tau, \zeta)$	diffusant concentration on the substrate surface in the second approximation when constructing analytical solution, non-dimensional variable
$\bar{u}_c$	diffusant dynamic equilibrium concentration, $\text{mol/m}^3$	$u_c$	dimensionless value of $\bar{u}_c$
$\bar{w}(t, x, y)$	diffusant concentration inside the substrate, $\text{mol/m}^3$	$u_0$	initial substance concentration, $\text{mol/m}^3$
$D_1$	diffusion coefficient of the flow along the surface of the substrate, $\text{m}^2/\text{s}$	$u_{\text{st}}^{(r)}$	diffusant concentration value in the node of spatio-temporal net on iteration with number $r$
$D_2$	diffusion coefficient of the vertical flow, $\text{m}^2/\text{s}$	$W(\tau, \zeta, \eta)$	diffusant concentration inside the substrate, non-dimensional variable
$h$	substances chemical interaction rate constant, $\text{m/s}$	$w(\tau, \zeta, \eta)$	dimensionless concentration inside substrate, $w = W - u_c$
$h_1, h_2$	discretization steps size of the uniform partition the $x$ -axis and $y$ -axis	$w_{\text{st}}^{(r)}$	diffusant concentration value inside the substrate $w(\tau, \zeta, \eta)$ in the node of spatio-temporal net on iteration with number $r$
$l(\tau)$	surface layer length of the reaction product, non-dimensional variable	$x, y$	Cartesian coordinates measured along the substrate surface and normal to it, respectively, $\text{m}$
$P$	dimensionless parameter, which express intensity of outflow from the surface	$\beta$	coefficient of evaporation, non-dimensional variable
$S(\tau, \zeta)$	dimensionless reaction front depth	$\delta$	thickness of the substrate surface layer, where the diffusant spreads
$S_0(\tau)$	reaction front coordinate at $\zeta = 0$	$\eta$	dimensionless coordinate in horizontal direction
$S_1(\tau, \zeta)$	reaction front coordinate in the first approximation	$\gamma$	frequency at which diffusant molecules leave the surface, $1/\text{s}$
$S_{\text{st}}^{(r-1)}$	reaction front coordinate value in node of the time-space grid on iteration with number $r - 1$	$\lambda$	integration step by the variable $\tau$
$t$	time, $\text{s}$	$\Sigma(t, x)$	reaction front coordinate, $\text{m}$
$t_{\Sigma}$	the boundary motion characteristic time	$\tau$	non-dimensional time
$t_D$	characteristic time of diffusion process inside the substrate	$\varphi$	concentration of the substrate material
$u(\tau, \zeta)$	diffusant concentration on the substrate surface, non-dimensional variable	$\zeta$	dimensionless coordinate in vertical direction
$u_1(\tau, \zeta)$	diffusant concentration on the substrate surface in the first approximation when constructing analytical solution, non-dimensional variable	$r, q$	iteration numbers

The possibility of sharp deceleration of the surface substrate layer growth is obtained.

In Section 2 the model of surface-reaction diffusion is described. We present analytical and numerical solutions in Sections 3 and 4, accordingly. In the final paragraph we discusses results and compares models of surface-reaction diffusion (model without reaction reversibility and without evaporation, model with evaporation, model with reaction reversibility and generalized model).

## 2. The model

Generalized model construction based on the following assumptions.

1. Coefficient of diffusion over the substrate surface  $D_1$  is much greater than that of its volume  $D_2$ . This makes possible to divide complete diffusive flux into two interconnected fluxes: diffusant flux over the substrate surface and flux from the surface layer inside the substrate.
2. The diffusant spreads over the surface in thin surface layer with thickness  $\delta$ , whereas reaction proceeds inside the substrate.

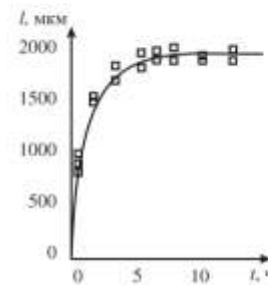


Fig. 2. Surface-reaction diffusion experimental investigation in the CoO–WO<sub>3</sub> system at temperature 900 °C [2] ( $l_0$  – surface layer length of the reaction product).

3. Chemical reaction rate constant is quite high, and it makes possible to concentrate reactionary interaction on some reaction front (moving boundary). There is a first-order chemical reaction between oxides.

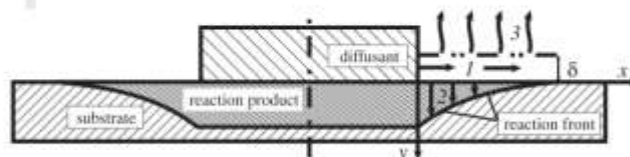


Fig. 1. Diffusion fluxes division diagram. Figure indicate the diffusant flows.

Please cite this article in press as: D.V. Permikin, V.S. Zverev, Mathematical model on surface reaction diffusion in the presence of front chemical reaction, Int. J. Heat Mass Transfer (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jheatmasstransfer.2012.10.024>



4. The reaction is reversible and there is a concentration of diffusant dynamic equilibrium  $\bar{u}_c$ . This means that chemical reaction front is moving forward, when diffusant concentration is over threshold value  $w(t, x, y) > \bar{u}_c$ .
5. Since diffusant spreads in thin surface layer with thickness  $\delta$ , then there is evaporation out of this layer from the whole surface of the substrate.
6. For analysis purposes we will not take into account that the substrate and the diffusant source have cylindrical form. The problem considered below is in Cartesian coordinate system, Fig. 1.
7. Problem formulation is isothermal; it does not take account of temperature field as a result of evaporation and reaction progress. Such simplification takes place because experimental research was held for hours in thermostat ovens at constant temperature, and temperature field flattening occurs much faster than that of diffusion and on "diffusive" time scales the temperature field can be considered homogenous.

Thus, diffusant concentration on the substrate surface  $\bar{u}(t, x)$  is changed as a result of the substance transfer over the surface, outflow inside the substrate and evaporation.

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial x^2} + \frac{D_1}{\delta} \frac{\partial w}{\partial y} \Big|_{y=0} - \gamma \bar{u}, \quad x > 0, \quad t > 0. \quad (1)$$

At the initial time there is no diffusant in the substrate, neither on its surface

$$\bar{u}(0, x) = 0, \quad \bar{u}(t, 0) = u_0, \quad \bar{u}(t, \infty) = 0. \quad (2)$$

Penetrating into the substrate the substance enters into a chemical reaction and reaction product is formed in area  $0 < y < \Sigma$ . The diffusant flux along the  $Ox$  axis is negligible, therefore the concentration inside the substrate is described by simple diffusion equation

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 w}{\partial y^2}, \quad t > 0, \quad 0 < y < \Sigma. \quad (3)$$

With zero initial condition and condition of concentration continuity on boundary

$$w(0, x, y) = 0, \quad w(t, x, 0) = \bar{u}(t, x). \quad (4)$$

On the free boundary  $\Sigma(t, x)$  between oxides there is a first-order chemical, therefore one can write down second boundary condition for task (3) and equation of the boundary motion

$$-D_2 \frac{\partial w}{\partial y} \Big|_{y=\Sigma} = hH(\bar{w} - \bar{u}_c)(\bar{w} - \bar{u}_c) \Big|_{y=\Sigma}, \quad (5)$$

$$\frac{\partial \Sigma}{\partial t} = \frac{hH(\bar{w} - \bar{u}_c)(\bar{w} - \bar{u}_c)}{\varphi} \Big|_{y=\Sigma}, \quad \Sigma(0, x) = 0, \quad (6)$$

where  $H(\bar{w} - \bar{u}_c)$  – Heaviside function

$$H(z) = \begin{cases} 1, & z > 0, \\ 0, & z \leq 0. \end{cases}$$

The system of parabolic equations, boundary and initial conditions (1)–(6) describes generalized surface diffusion with reversible reaction occurring on the front and substance evaporation.

For further analysis it is convenient to introduce dimensionless parameters

$$\tau = \frac{h^2}{D_1} t, \quad \xi = \frac{h}{D_1} x, \quad \eta = \frac{h}{D_1} y,$$

$$u(\tau, \xi) = \frac{\bar{u}}{u_0}, \quad W(\tau, \xi, \eta) = \frac{w}{u_0}, \quad u_c = \frac{\bar{u}_c}{u_0}, \quad S = \frac{h}{D_1} \Sigma.$$

Then the system (1)–(6) has parameters

$$\beta = \gamma \frac{D_1}{h^2}, \quad d = \frac{D_2}{D_1}, \quad K = \frac{u_0}{\varphi}, \quad P = \frac{D_2}{h\delta}.$$

Let us make substitution  $w = W - u_c$

$$\frac{\partial u(\tau, \xi)}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 u(\tau, \xi)}{\partial \xi^2} + P \frac{\partial W(\tau, \xi, \eta)}{\partial \eta} \Big|_{\eta=0} - \beta u(\tau, \xi), \quad \xi > 0, \quad \tau > 0; \quad (7)$$

$$u(0, \xi) = 0, \quad u(\tau, 0) = 1, \quad u(\tau, \infty) = 0;$$

$$\frac{\partial W(\tau, \xi, \eta)}{\partial \tau} = d \frac{\partial^2 W(\tau, \xi, \eta)}{\partial \eta^2}, \quad t > 0, \quad 0 < y < \Sigma; \quad (8)$$

$$W(0, \xi, \eta) = -u_c, \quad W(\tau, \xi, 0) = u(\tau, \xi) - u_c, \quad (9)$$

$$-d \frac{\partial W}{\partial \eta} \Big|_{\eta=\Sigma} = H(W)W \Big|_{\eta=\Sigma}, \quad (10)$$

$$\frac{\partial S}{\partial \tau} = KH(W)W \Big|_{\eta=\Sigma}, \quad S(0, \xi) = 0. \quad (11)$$

Eqs. (7)–(11) are dimensionless problem of surface-reaction diffusion.

### 3. Analytical solution

In the course of experimental research [2,3] estimations for diffusion coefficients were obtained. Analysis showed that the estimation  $D_1 \gg D_2$  (or  $d \ll 1$ ) is true for all substance pairs, whereas boundary movement inside the substrate occurs slowly (therefore  $\Sigma$  derivative can be considered negligible quantity,  $\Sigma \ll 1$ ). These estimations are actually necessary for surface-reaction diffusion mechanism realization. Then diffusion process characteristic time inside the substrate  $t_D$  is much less than  $t_\Sigma$  boundary motion time. Moreover, it is well known from the general theory of problems with mobile boundary [28] and appendixes [19,23,29], that relaxation time is defined in the first place by front movement. Consequently, one need not to search the exact solution of Eq. (8) in the subtask (8)–(10), but approximately consider the  $w_t \approx 0$  derivative as being negligible quantity. One can come to the same conclusion, using first approximation of differential series method [28], taking into account that  $d \ll 1$ . It should be noted that assumption  $w_t \approx 0$  was confirmed by numerical simulation, therefore linear solution of inner problem (8)–(10) is well grounded:

$$w(\tau, \xi, \eta) = (u(\tau, \xi) - u_c) \left( 1 - \frac{\eta}{d + S} \right), \quad (12)$$

$$0 \leq \eta \leq S, \quad \xi : u(\tau, \xi) - u_c > 0;$$

$$w(\tau, \xi, 0) = u(\tau, \xi) - u_c, \quad \xi : u(\tau, \xi) - u_c < 0.$$

Let us insert this solution in problems (7)–(11) for functions  $u(\tau, \xi)$  and  $S(\tau, \xi)$ :

$$\frac{\partial u(\tau, \xi)}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 u(\tau, \xi)}{\partial \xi^2} - F(\tau, \xi) - \beta u(\tau, \xi), \quad (13)$$

$$u(\tau, 0) = 1, \quad u(0, \xi) = 0;$$

$$\frac{\partial S}{\partial \tau} = Kd \frac{(u - u_c)}{d + S} H(u - u_c), \quad S(0, \xi) = 0; \quad (14)$$

whereas  $F(\tau, \xi)$  equals

$$F(\tau, \xi) = P \frac{(u - u_c)}{d + S} H(u - u_c).$$

In writing system (13) and (14) the transition from  $H(w)$  function to  $H(u - u_c)$  is carried out on the basis of obtained expression (12) for  $w(\tau, \xi, \eta)$ . The replacement has no impact on the essence of the model, but simplifies the problem solution.

Solution of the (13) and (14) system can be split up into three steps:

1. If diffusive outflow is absent ( $F = 0$ ), then Eq. (14) has no sense, there is no penetration inside the substrate. Let us find diffusant concentration in the first approximation  $u_1(\tau, \xi)$ . One can construct solution through Laplace integral transformation.
2. The found first approximation  $u_1(\tau, \xi)$  we apply to find reaction front in the first approximation  $S_1(\tau, \xi)$ . To this end we integrate Eq. (14), assuming that  $u(\tau, \xi) = u_1(\tau, \xi)$ .
3. Inserting the obtained first approximations  $u_1(\tau, \xi)$  and  $S_1(\tau, \xi)$  into function  $F(\tau, \xi)$  and considering it as known heterogeneity of Eq. (13), once again solve (13). Thus we find  $u(\tau, \xi)$  in the second approximation  $u_2(\tau, \xi)$ .

Let us proceed according to the plan. At first solve Eq. (13) when  $F = 0$  through Laplace integral transformation. Eq. (13) looks like that in images

$$U_{1,\xi\xi}(s, \xi) - (s + \beta)U_1(s, \xi) = 0, \quad U_1(s, \infty) = 0, \quad U_1(s, 0) = 1/s, \quad (15)$$

where  $U_1(s, \xi)$  – image of Laplace transformation for the  $u_1(\tau, \xi)$  function. The solution is the function

$$U_1(s, \xi) = \frac{e^{-\xi\sqrt{\beta+s}}}{s}.$$

Proceeding to preimages we get

$$u_1(\tau, \xi) = \frac{1}{2} \left[ e^{-\xi\sqrt{\beta}} \operatorname{erfc} \left( \frac{\xi}{2\sqrt{\tau}} - \sqrt{\beta\tau} \right) + e^{\sqrt{\beta}\tau} \operatorname{erfc} \left( \frac{\xi}{2\sqrt{\tau}} + \sqrt{\beta\tau} \right) \right]. \quad (16)$$

Now we can integrate Eq. (14), considering that  $u(\tau, \xi) = u_1(\tau, \xi)$

$$S_1(\tau, \xi) = -d + \sqrt{d^2 + 2Kd} \int_0^\tau (u_1 - u_c) H(u - u_c) d\tau. \quad (17)$$

Proceed to the third step of calculations and find  $u_2(\tau, \xi)$ . Considering  $F(\tau, \xi)$  to be known heterogeneity of Eq. (13), pass over to images of Laplace integral transformation

$$U_{2,\xi\xi}(s, \xi) - (s + \beta)U_2(s, \xi) = \Phi(s, \xi), \quad U_2(s, \infty) = 0, \quad U_2(s, 0) = 1/s, \quad (18)$$

where  $U_2(s, \xi)$  – Laplace transformation image for the function  $u_2(\tau, \xi)$ ;  $\Phi(s, \xi)$  – transformation image for the function  $F(\tau, \xi)$ . The general solution of heterogeneous equation looks like

$$U_2(s, \xi) = - \int_0^\xi \frac{\Phi e^{-(\xi-y)\sqrt{\beta+s}}}{2\sqrt{\beta+s}} dy - \int_\xi^\infty \frac{\Phi e^{-(y-\xi)\sqrt{\beta+s}}}{2\sqrt{\beta+s}} dy + D_1 e^{-\xi\sqrt{\beta+s}} + D_2 e^{\xi\sqrt{\beta+s}}.$$

Constants are found through boundary condition:

$$D_1 = \frac{1}{s} + \int_0^\infty \frac{\Phi e^{-y\sqrt{\beta+s}}}{2\sqrt{\beta+s}} dy, \quad D_2 = 0.$$

Finally the boundary problem (18) looks like

$$U_2(s, \xi) = \frac{1}{s} e^{-\xi\sqrt{\beta+s}} + \int_0^\infty \frac{\Phi e^{-(\xi+y)\sqrt{\beta+s}}}{2\sqrt{\beta+s}} dy - \int_0^\xi \frac{\Phi e^{-(\xi-y)\sqrt{\beta+s}}}{2\sqrt{\beta+s}} dy - \int_\xi^\infty \frac{\Phi e^{-(y-\xi)\sqrt{\beta+s}}}{2\sqrt{\beta+s}} dy.$$

Proceeding back to preimages, using convolution theorem for Laplace transform and Eq. (16), we get the solution of the initial problem (13) in second approximation

$$u_2(\tau, \xi) = \frac{1}{2} \int_0^\infty dy \int_0^\tau dt \left\{ \frac{F(t, \xi) e^{-\frac{(y-\xi)^2}{4(\tau-t)} - \beta(\tau-t)}}{\sqrt{\pi(\tau-t)}} \right\} - \frac{1}{2} \int_0^\infty dy \int_0^\tau dt \left\{ \frac{F(t, \xi) e^{-\frac{(y+\xi)^2}{4(\tau-t)} - \beta(\tau-t)}}{\sqrt{\pi(\tau-t)}} \right\} + u_1(\tau, \xi), \quad (19)$$

where

$$F(\tau, \xi) = p \frac{(u_1 - u_c) H(u_1 - u_c)}{\sqrt{d^2 + 2Kd} \int_0^\tau (u_1 - u_c) H(u - u_c) d\tau}.$$

#### 4. Numerical solution

One should note the system (7)–(11) properties since they are important for numerical solution. Firstly, it is defined on an unbounded domain. Secondly, Eqs. (8)–(11) are a parabolic type problem with mobile unknown boundary. Even though there are known methods for solving equations with mentioned peculiarities in this problem they are combined in one system and should be solved simultaneously.

In order to use traditional finite-difference schemes we should map the changing area  $[0, \infty) \times [0, S(\tau, \xi)]$  to the square  $[0, 1] \times [0, 1]$  through transformation of coordinates:  $\bar{x} = 1/(\xi + 1)$  and  $\bar{\eta} = yS(\tau, \xi)$ .

After the change the problem is solved iteratively in two steps. Firstly, one should find  $u_{ki} = u(k\tau, ih_1)$  from the equation

$$\frac{u_{ki}^{(r)} - u_{k-1,i}}{h_1} = K_1^i \frac{(u_{k,i-1}^{(r)} - 2u_{k,i}^{(r)} + u_{k,i+1}^{(r)})}{h_1^2} + K_2^i \frac{(u_{k,i-1}^{(r)} - u_{k,i-1}^{(r-1)})}{h_1} + \frac{p}{S_{ki}^{(r-1)}} \frac{(w_{ki,2}^{(r-1)} - w_{ki,1}^{(r-1)})}{2h_2} - \beta u_{ki}.$$

$$i = 1..N-1, \quad u_{0i}^{(r)} = 0, \quad u_{N0}^{(r)} = 0, \quad u_{ki}^{(r)} = 1, \quad i = 0, \dots, N, \quad (20)$$

where  $N = 1/h_1$ ,  $w_{ki,j} = w(k\tau, ih_1, jh_2)$ . Concerning the unknown  $\{u_{ki}^{(r)}\}_{i=0..N}$  the system (20) looks like linear system with tridiagonal matrix, that is why its solution is easily found using tridiagonal matrix algorithm (Thomas algorithm). The value of the previous step on time coordinate is taken as an initial value. The iterations go on unless the values on iterations are similar.

Secondly, nonlinear inner problem for  $w$  is solved. If  $v_j = w_{kj}$  for  $j = 1..M$ , then vector of the unknown will be  $\mathbf{v} = (v_0, v_1, \dots, v_M)^T$ . Let us also consider vector function  $\Psi(\mathbf{v})$ , thanks to which one can write down the inner problem (8)–(10) like  $\Psi(v_0, v_1, \dots, v_M) = 0$ , with this function  $\Psi(\mathbf{v})$  itself is defined in the following way  $\Psi_0(\mathbf{v}) = v_0 - u_{ki} - u_c$

$$\Psi_j(\mathbf{v}) = (v_j - w_{k-1,j}) S_{ki}^2 - \frac{d^2}{h_2^2} (v_{j+1} - 2v_j + v_{j-1}) - \frac{\bar{y}_j \bar{\lambda}}{2h_2} KH(v_j) S_{ki} v_M (v_{j+1} - v_{j-1}), \quad j = 1, M-1$$

$$\Psi_M(\mathbf{v}) = H(v_j) S_{ki} v_M + d \frac{v_M - v_{M-1}}{h_2}.$$

Now to find  $w$  (for each  $r$  iteration of outer problem) one should solve the system of nonlinear equations  $\Psi(v_0, v_1, \dots, v_M) = 0$  through Newton's method:

$$v_j^{(r+1)} = v_j^{(r)} + J^{-1}(\mathbf{v}^{(r)}) \Psi(\mathbf{v}^{(r)}), \quad (21)$$

where  $J(\mathbf{v})$  – Jacobian matrix,  $J(\mathbf{v}) = (\partial \Psi_j / \partial v_l)$ . The calculations are carried out unless the corrective increments  $\Delta \mathbf{v} = v_j^{(r+1)} - v_j^{(r)}$  are sufficiently small according to Euclidean norm.



Jacobian matrix  $J(\mathbf{v})$  for internal problem has the structure of tridiagonal matrix with filled last column, which makes possible finding the  $\Delta \mathbf{v}$  value from the system  $J(\mathbf{v}^{(n)}) \Delta \mathbf{v} = \Psi(\mathbf{v}^{(n)})$  through modified tridiagonal matrix algorithm.

Values from the previous time layer were taken as initial conditions both for outer and inner problem and Newton's method (21) quite rapidly came to solution. Numerical algorithm realization was carried out through C++.

## 5. Result and discussion

Since reaction and front movement inside the substrate occur only on condition that  $w(\tau, \xi, \eta) > 0$ , and according to expression (12)  $w(\tau, \xi, \eta) > 0$  if and only if  $(u - u_c) > 0$ , then movement of the reacted surface layer is directly connected to concentration level movement  $u(\tau, \xi) = u_c$ . This movement was found from analytical solution (19) thanks to computer algebra system MathCad. Fig. 3 shows calculation results if  $P = 0$ ,  $P = 0.004$ ,  $P = 0.008$ .

The curves 1 and 4 show concentration level movement in the first approximation  $u_1(\tau, \xi) = u_c$  according to Eq. (16) without diffusive outflow from the substrate ( $P = 0$ ). One can see that a single assumption concerning evaporation is sufficient enough for stabilization of distribution  $u_1(\tau, \xi)$ . The process intensity has no importance. In any case distribution becomes stationary. The rest of the curves (2, 3, 5, 6) illustrate the diffusive outflow influence. The outflow decelerates reaching the stationary distribution, which can be regarded as ultimate. One should also note that even small variation in parameter values ( $P = 0.004$ ,  $P = 0.008$ ) has a serious impact on "convergence" to stationary condition.

It is interesting to compare analytical (19) and numerical solutions. The curves 2 and 3 (similarly to 5 and 6) interflow in the course of time and simultaneously slowly reach the ultimate level when  $P = 0$ . In this case both solutions verify and validate each other: convergence of numerical algorithm is qualitatively confirmed as well as correctness of the second approximation  $u_2(\tau, \xi)$  (19) construction.

Let us explain the difference between numerical and analytical solutions in the initial time point. At the first stage it was considered that diffusion outflow inside the substrate is absent ( $P = 0$ ) and the whole substance is distributed over the surface. This means that the solution  $u_1(\tau, \xi)$  is too overrated and actually there is much less diffusing substance on the surface than  $u_1(\tau, \xi)$ . Then, based on the  $u_1(\tau, \xi)$ , the second approximation for the front  $S_1(\tau, \xi)$  was constructed. This approximation shows that the front is bedded deeper than it really is. At the third stage considering  $F(\tau, \xi)$  to be known heterogeneity of Eq. (13), the second approximation  $u_2(\tau, \xi)$  was constructed. Since for constructing the  $F(\tau, \xi)$  overrated

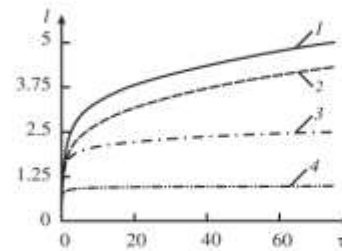


Fig. 4. The curve 1 – model without reaction reversibility and without evaporation; the curve 2 – model with evaporation; the curve 3 – model with reaction reversibility; the curve 4 – generalized model of surface-reaction diffusion. The models' parameters:  $P = 1$ ,  $\beta = 0.2$ ,  $u_c = 0.01$ .

values  $u_1(\tau, \xi)$  and  $S_1(\tau, \xi)$  have been used, then the  $F(\tau, \xi)$  function expresses excessive outflow from the surface. Therefore the obtained second approximation  $u_2(\tau, \xi)$  illustrates underrated concentration distribution  $u(\tau, \xi)$ . As a result the solution of  $u_2(\tau, \xi)$  gives lower estimate and consequently the constructed movement of surface layer length is also a low estimate. In the course of time the differences in solutions disappear. All the above is illustrated in Fig. 3 by the curves 2 and 3 (similarly to 5 and 6).

Let us now compare four models of surface-reaction diffusion. Fig. 4 shows results of numerical algorithm work for 4 models: the 1 curve-is a model without reaction reversibility and without evaporation ( $\beta = 0$ ,  $u_c = 0$ ); the 2 curve-is a model with evaporation ( $\beta = 0$ ,  $u_c = 0$ ); the 3 curve-is a model with reaction reversibility ( $\beta = 0$ ,  $u_c = 0$ ); the 4 curve-is a generalized model of surface-reaction diffusion.

Let us analyze each model.

1. If there is no evaporation and reaction reversibility then the principal influence on the surface layer  $l(\tau)$  movement has diffusion fluxes redistribution (curve 1, Fig. 4). In this case the border  $l(\tau)$  is defined from the equality  $S(\tau, l(\tau)) = \varepsilon$ , where  $\varepsilon \ll 1$ . It was obtained that

$$l(\tau) = \sqrt{\frac{3}{P}} \sqrt{3d + 2S_0} + \sqrt{\frac{d}{P}} \ln \left( \frac{\sqrt{3d + 2S_0} - \sqrt{3d}}{\sqrt{3d + 2S_0} + \sqrt{3d}} \right) - \sqrt{\frac{3}{P}} \times \sqrt{3d + 2\varepsilon} - \sqrt{\frac{d}{P}} \ln \left( \frac{\sqrt{3d + 2\varepsilon} - \sqrt{3d}}{\sqrt{3d + 2\varepsilon} + \sqrt{3d}} \right),$$

where  $S_0 = S(\tau, 0) = d(\sqrt{1 + 2K\tau/d} - 1)$ . It turns out that surface layer length is connected with time  $l \sim \tau^{1/4}$ . Thus the classic

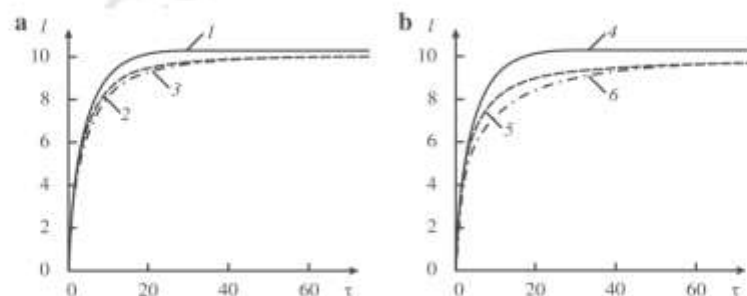


Fig. 3. The movement of concentration level  $u(\tau, \xi) = u_c$  with different influence of diffusive outflow inside the substrate. The curves 1 and 4 –  $P = 0$ , according to Eq. (16) when  $u_1(\tau, \xi) = u_c$ ; the curves 2 and 5 ( $P = 0.004$ ,  $P = 0.008$  accordingly) according to numerical solution results; the curves 3 and 6 ( $P = 0.004$ ,  $P = 0.008$  accordingly) according to (19) when  $u_2(\tau, \xi) = u_c$ .

Please cite this article in press as: D.V. Permikin, V.S. Zverev, Mathematical model on surface reaction diffusion in the presence of front chemical reaction, Int. J. Heat Mass Transfer (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.10.024>

6

D.V. Permikin, V.S. Zverev / International Journal of Heat and Mass Transfer xxx (2012) xxx–xxx

Fischer's result of diffusive penetration estimation (diffusion model with outflow [8]) is confirmed. Certainly one cannot speak of surface layer stop.

2. During the research into model with diffusant evaporation (curve 2, Fig. 4) the logarithmic law  $l \sim \ln(t)$  of reaction front distribution over the substrate surface is obtained

$$l(\tau) = \frac{1}{\sqrt{2}} [l(S_0) - l(c)],$$

where  $S_0(\tau)$  is the defined above function, and  $l(v)$  is the function of arbitrary argument  $v$  looks like

$$l(v) = \frac{1}{\sqrt{a}} \ln \left( \frac{b}{2\sqrt{a}} + v\sqrt{a} + \sqrt{av^2 + bv + c} \right) - \frac{d}{\sqrt{c}} \ln \left( \frac{b}{2} + \frac{c}{v} + \frac{\sqrt{c}}{v} \sqrt{av^2 + bv + c} \right),$$

$$a = \frac{\beta}{8}, \quad b = \frac{P}{3} + \frac{\beta d}{2}, \quad c = \frac{Pd}{2} + \frac{\beta d^2}{2}.$$

The thing is that diffusant concentration on the surface in the course of time reaches stationary value (for instance see first approximation  $u_1(\tau, \zeta)$ ). However this stationary is not followed by reaction front stop, since diffusant penetration inside the substrate does not cease and according to assumption 2 of the problem statement the reaction occurs inside the substrate.

3. The model with reaction reversibility (curve 3, Fig. 4) does not make it possible to construct an analytical solution and estimate front distribution rate. However according to the view of the curve one can see that this rate falls down. Assumption concerning reaction reversibility has an essential influence but not critical.
4. The generalized model with reaction reversibility and diffusant evaporation (curve 4, Fig. 4) shows the most plausible law of reaction front movement. The evaporation provides stationary diffusant concentration distribution over the surface in the course of time. Moreover, reaction interaction threshold  $u_c$  guarantees that front movement will not occur in the areas, where  $u(\tau, \zeta) < u_c$ . In other words stationary diffusant concentration distribution over the surface rigidly limits reaction front distribution.

Thus the principal possibility of stop (sharp deceleration) is conceivable and everything depends on model parameters  $u_c$ ,  $P$  and  $\beta$  correlation. If the outflow is considerable ( $P \gg \beta$ ), then stationary diffusant concentration distribution over the surface is fixed slowly, and effect of reaction front deceleration over the sur-

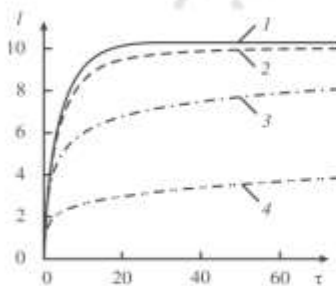


Fig. 5. Surface layer length with different parameter  $P$  values. Curve 1 –  $P = 0$ ; curve 2 –  $P = 0.004$ ; curve 3 –  $P = 0.04$ ; curve 4 –  $P = 0.4$ . Other parameters of the model  $\beta = 0.2$ ,  $u_c = 0.01$ .

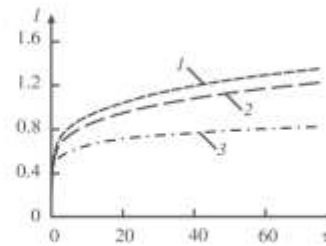


Fig. 6. Surface layer length with different parameter  $\beta$  values. Curve 1 –  $\beta = 0.002$ , curve 2 –  $\beta = 0.02$ , curve 3 –  $\beta = 0.2$ . Other parameters of the model  $P = 0.4$ ,  $u_c = 0.01$ .

face during the time of numerical experiment is virtually not observed (curve 4, Fig. 5 and curve 1, Fig. 6). In this case the model is similar to the model without evaporation, but with reaction reversibility (model 3). Otherwise ( $P \sim \beta$ ) the evaporation occurs rapidly and imposes stationary concentration distribution, and when  $u_c = 0$  the sharp deceleration effect is observed (curve 2, Fig. 5 and curve 3, Fig. 6). The curve 4 (Fig. 4) corresponds to the fact that at  $D_1 = 10^{-3}$ ,  $D_2 = 10^{-6}$ ,  $h = 5 \cdot 10^{-4}$ ,  $\gamma = 5 \cdot 10^{-4}$ ,  $\delta = 10^{-3}$  the length of the surface layer  $l_s$  reaches a level of about 2 mm and practically does not change in the course of time. This behavior is similar to that observed in Fig. 2. The above values are in good agreement with estimate of parameters. The more  $u_c$ , the less limit value of the surface layer length  $l_s$ . One should note that with presence of inexhaustible source (in all models) the quantity of evaporated substance is not essential for the issue; the sufficient diffusant penetration inside the substrate will be provided by the percentage of general diffusive flux, inflowing on the surface.

In conclusion let us emphasize that we constructed the mathematical model surface-reaction diffusion in which we take into account the impact of the reaction reversibility, evaporation, redistribution of flows and does not take into account the porous structure of the substrate. Nevertheless, model predicts stabilization of the surface layer length  $l_s$ . Analytical and numerical solution methods, which we used in this article, can be useful to solve similar Stefan-like problem.

#### Acknowledgements

We are grateful for partial support from the Federal Target Program "Scientific and Scientific-pedagogical Personnel of Innovative Russia" in 2009–2013, the Russian Foundation for Basic Research (Project No. 10-01-96045 Ural) and Ural Federal University.

#### References

- [1] T.A. Langhoff, E. Schnack, Modelling chemical vapour infiltration of pyrolytic carbon as moving boundary problem, Chem. Eng. Sci. 63 (2008) 3948–3959.
- [2] A. Neiman, A. Guseva, M. Trifonova, Surface reaction diffusion during formation of molybdates and tungstates, Solid State Ionics 41 (142) (2001) 321–329.
- [3] A. Guseva, A. Neiman, M. Trifonova, E. Konisheva, E. Gorbunova, The interface transport of  $V_2O_5$  and  $WO_3$  into  $CaMo(W)O_4$  stimulated by an electric field, Surf. Sci. 507 (510) (2002) 140–145.
- [4] J.C. Fisher, Calculation of diffusion penetration curves for surface and grain boundary diffusion, J. Appl. Phys. 22 (1951) 74–77.
- [5] T. Suzuoka, Lattice and grain boundary diffusion in polycrystals, Trans. Jpn. Inst. Met. 2 (1961) 25–33.
- [6] Yu. M. Mishin, Defect Diffus. Forum 194–199 (2001) 1113–1126.
- [7] B.S. Boksteyn, Ch.V. Kopetskiy, L.S. Shvindlerman, Thermodynamics and Kinetics of Grain Boundaries in Metal, Nauka Publishing House, Moscow, 1986 (in Russian).
- [8] K. Chumakov, J. Setina, New lithium gas sorbents. I. The evaporable variant, J. Alloy Compd. 455 (2008) 489–496.

Please cite this article in press as: D.V. Permikin, V.S. Zverev, Mathematical model on surface reaction diffusion in the presence of front chemical reaction, Int. J. Heat Mass Transfer (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.10.024>

- [9] K. Chantonov, A. Ivanov, D. Permikin, New lithium gas sorbents. II. A mathematical model of the evaporation process, *J. Alloy Compd.* 456 (2008) 187–193.
- [10] K. Chantonov, J. Setina, A. Ivanov, D. Permikin, New lithium gas sorbents. III. Experimental data on evaporation, *J. Alloy Compd.* 460 (2008) 357–362.
- [11] K. Chantonov, A. Ivanov, D. Permikin, New lithium gas sorbents. IV. Application to MEMS devices, *J. Alloy Compd.* 471 (2009) 211–216.
- [12] K. Hishida, K. Nishiyama, On the variation of heat exchange and evaporation at the sea surface in the Western North Pacific Ocean, *J. Oceanogr. Soc. Jpn.* 25 (1) (1969) 1–9.
- [13] L. Bengtsson, Evaporation from a snow cover, *Nordic Hydrol.* 11 (1980) 221–234.
- [14] A.L. Al-Khlaifat, Dead sea rate of evaporation, *Am. J. Appl. Sci.* 5 (8) (2008) 934–942.
- [15] LingQian Chang, ChunXiu Liu, YinZeng He, HongHui Xiao, XinXia Cai, Small-volume solution current-time behavior study for application in reverse iontophoresis-based non-invasive blood glucose monitoring, *Sci. China Chem.* 54 (1) (2011) 223–230.
- [16] N.A. Fuchs, *Evaporation and Droplet Growth in Gaseous Media*, Pergamon, NY, 1959.
- [17] B.B. Hicks, Deposition of atmospheric acidity, in: M. Radojevic, R.M. Harrison (Eds.), *Atmospheric Acidity: Sources, Consequences and Abatement*, Springer, 2007, pp. 178–180.
- [18] B.S. Mazumder, Suvadip Paul, Dispersion of reactive species with reversible and irreversible wall reactions, *Heat Mass Transfer* (2011) 1–12.
- [19] D.V. Alexandrov, Self-similar solidification: morphological stability of the regime, *Int. J. Heat Mass Transfer* 47 (2004) 1383–1389.
- [20] F.J. Vermolen, E. Javierre, On the construction of analytic solutions for a diffusion reaction equation with a discontinuous switch mechanism, *J. Comput. Appl. Math.* 231 (2009) 983–1003.
- [21] A. Muntean, M. Böhm, Moving-boundary problem for concrete carbonation: global existence and uniqueness of weak solutions, *J. Math. Anal. Appl.* 350 (2009) 234–251.
- [22] A. Muntean, M. Böhm, J. Kropp, Moving carbonation fronts in concrete: a moving-sharp-interface approach, *Chem. Eng. Sci.* 66 (2011) 538–547.
- [23] D.V. Alexandrov, A.P. Malygin, The Stefan problem for unsteady-state evaporation of a volatile component in the solid-liquid-gas systems: exact analytical solution, *Int. J. Heat Mass Transfer* 53 (2010) 2790–2794.
- [24] C. Vuik, Some historical notes on the Stefan problem, *Nieuw Archief voor Wiskunde 4e Serie* (11) (1993) 157–167.
- [25] B. Sarter, Stefan's work on solid-liquid phase changes, *Eng. Anal. Bound. Elem.* 16 (1995) 83–92.
- [26] J.S. Wettlaufer, The Stefan problem: polar exploration and the mathematics of moving boundaries, *Festschrift 150 Jahre Institut für Met und Geophysik, Univ. Wien, Styria, Graz*, 2001.
- [27] J. Crepeau, Josef Stefan and his contributions to heat transfer, in: *Proc. ASME 2008 Heat Transfer Conf., HT2008*, Jacksonville, Florida, USA, Paper 56073, 8p., August 10–14, 2008.
- [28] E.M. Kartashov, G.S. Krotov, Analytical solution of the single-phase Stefan problem, *Math. Models Comput. Simul.* (2009) 180–188.
- [29] Suvadip Paul, B.S. Mazumder, Effects of nonlinear chemical reactions on the transport coefficients associated with steady and oscillatory flows through a tube, *Int. J. Heat Mass Transfer* 54 (2011) 75–85.





**Уральский  
федеральный  
университет**

имени первого Президента  
России Б.Н. Ельцина

Министерство образования и науки Российской Федерации,  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования «Уральский федеральный  
университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (УрФУ)

ул. Мира, 19, Екатеринбург, Россия, 620002  
тел.: +7 (343) 374-03-62, факс +7 (343) 375-97-78  
e-mail: rector@mail.ustu.ru, www.ustu.ru

ОКПО 02069208, ОГРН 1026604939855  
ИФН/КЛП 6660003190/667001001

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по общим вопросам и  
результатам

В.В. Козлов

2012 г.



**Заключение № 50-06/57 от 14.05.2012  
идентификационной экспертизы**

Настоящая идентификационная экспертиза проводится в отношении товаров, информации, работ, услуг, результатов интеллектуальной деятельности, на предмет наличия ограничений в области экспортного контроля, выполнения требований Федерального закона от 27.07.2006 № 149-ФЗ «Об информации, информационных технологиях и о защите информации», Федерального закона от 29.07.2004 № 98-ФЗ «О коммерческой тайне».

На основании Приказа Ректора от 09.12.2010г. № 552/03, сотрудниками отдела защиты информации и ПДИТР:

- Ушаков А.Ю. – начальник отдела;
- Месяц И.И. – главный специалист по защите информации;
- Ивашук Е.С. – специалист по защите информации;

была проведена идентификационная экспертиза следующих материалов:

Структурное подразделение УрФУ	Институт математики и компьютерных наук, кафедра математической физики
Название мероприятия	Публикация
Страна назначения	США
Издательство	Elsevier, журнал «International Journal of Heat and Mass Transfer»
Вид, публикуемой информации	Статья
Форма предоставления информации	Машинописная копия
Название, наименование публикуемой информации	Mathematical model surface reaction diffusion during formation of molybdates and tungstates
Автор, коллектив авторов	Пермикин Дмитрий Владимирович, Зверев Владимир Сергеевич
Дата публикации	Январь 2013 года

РУКОВОДСТВУЯСЬ:

Федеральным законом от 18.07.1999 г. № 183-ФЗ «Об экспортном контроле»;  
Федеральным законом от 27.07.2006 г. № 149-ФЗ «Об информации, информационных технологиях и о защите информации»;  
Федеральным законом от 29.07.2004 г. № 98-ФЗ «О коммерческой тайне»;  
Контрольными списками, утвержденными Указами Президента РФ;  
и иными нормативно-правовыми документами.

УСТАНОВЛЕНО:

1. Представленные для экспертизы материалы статьи «Mathematical model surface reaction diffusion during formation of molybdates and tungstates» не имеют ограничений в области экспортного контроля.
2. В статье «Mathematical model surface reaction diffusion during formation of molybdates and tungstates» не содержатся сведения, составляющие информацию ограниченного распространения.

ВЫВОД:

Материалы, представленные в статье «Mathematical model surface reaction diffusion during formation of molybdates and tungstates» (Пермикин Д.В., Зверев В.С.), НЕ ПОДПАДАЮТ под действие законодательства РФ об экспортном контроле, Федерального закона от 27.07.2006 № 149-ФЗ «Об информации, информационных технологиях и о защите информации», Федерального закона от 29.07.2004 № 98-ФЗ «О коммерческой тайне». Информация может быть опубликована в открытой печати и средствах массовой информации и может быть использована в заявленных целях.

Начальник отдела защиты информации и ПДИТР

Главный специалист по защите информации

Специалист по защите информации



А.Ю. Ушаков



И.И. Месяц



Е.С. Иващук

УТВЕРЖДАЮ  
Заместитель проректора по науке  
ФГАОУ ВПО «УрФУ»

  
А.О. Иванов  
(подпись)  
  
14 мая 2012 г.

**Экспертное заключение  
о возможности опубликования**

Я, председатель экспертной комиссии (или руководитель-эксперт)

Института математики и компьютерных наук  
(наименование подразделения)

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», рассмотрев статью:

Пермикина Д.В., Зверева В.С. «Mathematical model surface reaction diffusion during formation of molybdates and tungstates», 19 стр.

(Ф.И.О. автора, вид, название материала, количество листов)

подтверждаю, что в материале не содержатся сведения, относящиеся к государственной тайне. Материал не патентоспособен и не содержит сведений конфиденциального характера и «ноу-хау».

На публикацию материалов не следует

(следует ли)

получить разрешение

(организации, данный пункт вводится при необходимости)

Заключение: это позволяет мне сделать заключение, что рассмотренный материал

может быть опубликован в открытой печати

(может быть опубликован в открытой печати или вывезен за границу для опубликования или проведения совместной работы в рамках двустороннего соглашения)

Председатель комиссии (руководитель-эксперт)

Зам. директора по образованию ИМКН

  
(подпись)

М.О. Асанов

Главный специалист  
информационно-аналитического отдела

  
(подпись)

Н.П. Неpravaya

Зам. начальник Первого отдела

  
(подпись)

А.Г. Гришин



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2012613680

SRDResearchTool

Правообладатель(ли): *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» (RU)*

Автор(ы): *Зверев Владимир Сергеевич (RU)*

Заявка № 2012611255

Дата поступления 22 февраля 2012 г.

Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ  
19 апреля 2012 г.



Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Б.П. Симонов

## Заключение

Работы по выполнению Государственного контракта № П1230 "Диффузионные процессы в новых геттерных материалах и на поверхностях при наличии областей с движущимися границами" были выполнены в соответствии с оптимальным вариантом направления исследования и планом проведения исследования. Основными результатами работы являются:

1. Разработана математическая модель поверхностной реакционной диффузии при условии обратимости химической реакции и проанализировано влияние обратимости реакции на явление поверхностной реакционной диффузии. Выполнен расчет концентрационных уровней, скорости распространения фронта реакции, образование тонкого поверхностного покрытия. (Этап II)
2. Выполнена постановка модели поверхностной реакционной диффузии при условии испарения диффундирующего вещества и проанализировано влияние испарения на явление поверхностной реакционной диффузии. Выполнен расчет характеристик процесса. (Этап III)
3. Разработана модель, учитывающая одновременно обратимость химической реакции и наличие испарения диффундирующего вещества. Изучено одновременного влияния этих факторов на стабилизацию поверхностного прореагировавшего слоя. Выполнен расчет концентрационных уровней, скорости распространения фронта реакции, образования тонкого поверхностного покрытия. (Этап IV)
4. Выполнено сравнение всех трех моделей поверхностной реакционной диффузии: с испарением диффундирующего вещества, с обратимостью химической реакции, а также с одновременным влиянием этих факторов. (Этап IV)
5. Разработана математическая модель, описывающая работу нового геттерного материала на основе лития при условии постоянства давления

в вакуумной камере. Определены все характеристики процесса: концентрации лития внутри материала, скорости поглощения остаточных газов вакуумной камеры, скорости роста поверхностного слоя продуктов реакции. (Этап II)

6. Проанализирована долговечность и эффективность использования нового геттерного материала в стандартных условиях, выполнено сравнение с характеристиками существующих аналогов. (Этап III)
7. Проанализирована устойчивость решений, сходимость итерационных процедур используемых для поиска решений построенных ранее моделей. Выбраны параметры сетки численного счета, позволяющие минимизировать погрешность. (Этап V)
8. Обобщение и оценка результатов исследований, выработка рекомендаций по возможности использования результатов проведенной поисковой научно-исследовательской работы в реальном секторе экономики, при создании опытно-конструкторских разработок и при разработке научно-образовательных курсов. (Этап VI)
9. Результаты исследований опубликованы в двух статьях высокорейтинговых журналов из списка ВАК; представлены в 3-х тезисах международных научно-технических конференциях; зарегистрирована программа расчета для описания поверхностной реакционной диффузии (Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2012613680 от «19» апреля 2012 г.); подготовлена кандидатская диссертация В.С. Зверева «Математическое моделирование поверхностной реакционной диффузии с фронтальной химической реакцией»; прошли защиту 2 квалификационные работы студентов на степень бакалавра наук.; материалы исследования использовались для ведения научно-образовательных курсов «Аналитические методы механики сплошных сред», «Тепломассоперенос».

## Список использованных источников

1. Нейман А.Я., Поверхностная реакционная диффузия при твердофазных реакциях с участием  $MoO_3$  и  $WO_3$  //Ионы в твердофазном состоянии., 1996, т. 83, С. 263-273.
2. Нейман А.Я., Шиятова М.В., Карпова С.Г., Костиков Ю.П., Твердофазное растекание и кристаллизация высокотемпературных оксидов: 1. Система  $In_2O_3/Al_2O_3$ . //Поверхность. 1996, № 11, С. 20-28.
3. Нейман А.Я., Утюмов В.Ю., Карпов С.Г., Костиков Ю.П., Шиятова М.В. Твердофазное растекание и кристаллизация высокотемпературных оксидов. Системы  $M_2O_3/Al_2O_3$ ,  $M_2O_3/ZrO_2$  ( $Y_2O_3$ ); ( $M = In, Ga, Cr$ )//Поверхность. 2000, № 3, С. 52-61.
4. Нейман А.Я. Электроповерхностные явления в твердофазных системах.//Журнал физической химии. 2001, Т.75, № 12, С. 2119-2134.
5. Карташов Э.М. Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. – М.: Высш. шк., 2001. – 350с.
6. Fisher J. C. Calculation of diffusion penetration curves for surface and grain boundary diffusion //Journal of Applied Physics. - 1951, - Vol. **22**, № 1. - P. 74-77.
7. Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б., Диффузия атомов и ионов в твердых телах, - М.: МИСИС, 2005. - С. 362.
8. Химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянц. – М: Советская энциклопедия, 1988. – Т. 1-5.
9. Рубинштейн Л. И. К вопросу о численном решении интегральных уравнений задачи Стефана// Изв. вузов. Матем. – 1958 – № 4 – с. 202–214
10. Федотов В. П., Спевак Л. Ф. Решение связанных диффузионно-деформационных задач на основе алгоритмов параллельного действия. Екатеринбург: УрО РАН, 2007, 171 с.

11. A. Muntean, M. Böhm, Moving-boundary problem for concrete carbonation: Global existence and uniqueness of weak solutions, *Journal of Mathematical Analysis and Applications* 350 (2009) 234–251.
12. A. Muntean, M. Böhm, J. Kropp, Moving carbonation fronts in concrete: A moving-sharp-interface approach, *Chemical Engineering Science* 66 (2011) 538–547.
13. Adrian Muntean Well-posedness of a moving-boundary problem with two moving reaction strips *Nonlinear Analysis: Real World Applications* 10 (2009)
14. Самарский А.А, Вабищевич П.Н., Вычислительная теплопередача. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 784 с.
15. Самарский А. А. Теория разностных схем – М.: главная редакция физико-математической литературы из-ва "Наука", 1977. – 657 с.
16. Калиткин Н.Н. Численные методы. М. Наука. 1978
17. Chuntunov K., Voronin G., Malishev O., EP 05 025 992.8 November 29, 2005.
18. Chuntunov K., Setina J., New lithium gas sorbents. I. The evaporable variant. // *J. of Alloys and Compounds*, - 2008. - Vol. 455, Is. 1-2, - P. 489-496.
19. Хансен М., Андерко К., Структуры двойных сплавов. Т.1 - М.: Металлургия, 1962 - С. 608.
20. Szwarc R., US Patent 4.512.960, April 23, 1985
21. Талалаева Т. В., Кочешков К. А. Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий. Кн.1-2, - М.: из-во АН СССР, 1963.
22. Иванов А.О., Пермикин Д.В., Моделирование процесса создания вакуума с помощью сорбирующих материалов. // *Теоретические основы химической технологии*. - 2009. - Т 43, №6. - С. 695-701.